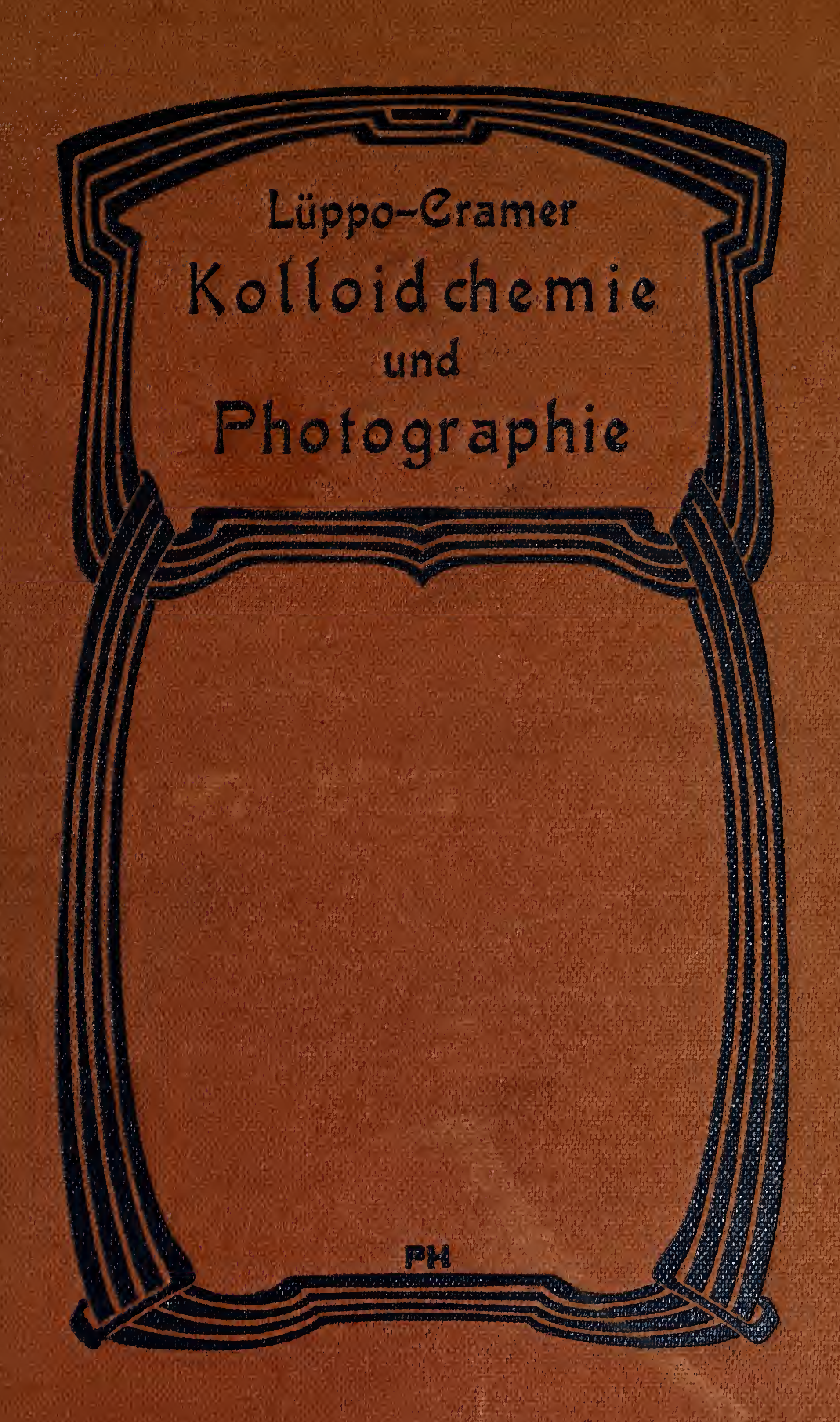

Lüppo-Cramer
Kolloidchemie
und
Photographie
PH




So very, very
true, and so
very, very
pretty.
Just as
pictured.



KOLLOIDCHEMIE

UND

PHOTOGRAPHIE

VON

DR. LÜPPO-CRAMER



DRESDEN

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1908.

Vorwort.

Von jeher sind Klagen über eine gewisse Unwissenschaftlichkeit der Photographie nicht selten gewesen. Am bekanntesten ist in dieser Richtung ein Wort von Abney, der vor vielen Jahren[1]) folgendes schrieb:

„Die Photographie leidet unter dem Mißgeschick der Quacksalberei der schlechtesten Art von seiten verschiedener ihrer Vertreter, welche nicht allein von Eigendünkel, sondern von Unwissenheit über die einfachsten Prinzipien der Forschung erfüllt sind.

Die Photographie wurde zwei Jahre nach der Telegraphie entdeckt. Kaum gibt es zwei andere Entdeckungen, die auf die Menschheit einen gleich bedeutenden Einfluß geübt hätten. Aber die Telegraphie hatte den Vorteil, daß sie wissenschaftlich weitergebildet wurde, die Photographie aber nur empirisch."

In diesem Umfange ist heute die Klage Abneys natürlich nicht mehr berechtigt, da man doch heute zweifellos von einer „wissenschaftlichen Photographie" reden kann. Trotzdem tauchen stets wieder Klagen über die Vernachlässigung der photographischen Probleme durch berufene Vertreter der Wissenschaft auf. Noch 1900 schließt R. Luther eine Studie „Über umkehrbare photochemische Vorgänge" mit der Andeutung, daß es noch viel experimentelle Arbeit kosten werde, bis auf diesem Gebiete annähernd dieselbe Ordnung herrsche,

---

[1]) Photogr. Mitteilungen XXVI, S. 206; zitiert nach H. W. Vogel, Handb. d. Photogr., Neuausgabe von E. König, Berlin 1906, S. 13.

wie auf den übrigen Gebieten der physikalischen Chemie.[1]) In einer Antrittsvorlesung[2]) stellt neuerdings derselbe Forscher Vergleichszahlen auf, aus denen ebenfalls hervorgeht, wie gering die Pflege selbst der rein photochemischen Wissenschaft, gar nicht zu reden von der speziell photographischen, gegenüber der Pflege der verwandten physikalisch-chemischen Disziplinen auf den deutschen Hochschulen ist. Unlängst hat daher sogar eine wirkliche Bewegung eingesetzt, um in Deutschland die Pflege wenigstens der angewandten Photographie auf den dazu berufenen Stätten auszubreiten, in denen sogar die — Theologie noch im zwanzigsten Jahrhundert als die Königin der Wissenschaften den ersten Platz einnimmt.

Möge jener Notschrei nicht ungehört verhallen!

In der photographisch-chemischen Technik arbeitet man noch heute rein empirisch, da man mit dem, was der Chemiker gelernt hat, eigentlich nicht viel anfangen kann. Höchstens kann so ein frisch promovierter Normalchemiker, wenn einmal ein Rezeptchen verloren gegangen ist, die Äquivalentzahlen herausrechnen; das praktische Resultat wird aber wohl in den meisten Fällen sein, daß der „Emulsionär“ bald einsieht, daß ihm chemische Kenntnisse nicht allzuviel nützen. Es geht in dieser Technik wie in der Seifensiederei, worüber Dr. Franz Goldschmidt[3]) sich folgendermaßen ausläßt:

„Die Beschäftigung mit der Praxis der Seifenfabrikation läßt erkennen, daß wir es bei den Seifen mit recht komplizierten Gebilden zu tun haben. Hätten wir tatsächlich einfache, nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzte Verbindungen vor uns, so müßte es für jeden Chemiker ein leichtes sein, Seife herzustellen. Es wäre daher gänzlich unverständlich, warum selbst die im größeren Stile arbeitenden bedeutenderen industriellen Betriebe noch nirgends den als Betriebsleiter fungierenden Seifensiedermeister durch Chemiker ersetzt haben. Selbst in großen Fabriken finden

---

[1]) Archiv f. wiss. Photogr., Bd. II, 1901, S. 70.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr., III, S. 257.

[3]) Kolloid-Zeitschr. Bd. II, S. 194.

wir bei der Herstellung der Seife noch immer die Anwendung jener mühsamen, handwerksmäßigen Gebahrung, welche den Mangel zusammenfassender Gesetzmäßigkeiten und beherrschender Prinzipien durch Sammlung umfangreichen empirischen Materials und Anwendung mühevoll zu erlernender Manipulationen zu ersetzen weiß."

Seifensieder wie Emulsionsmacher „kranken" daran, daß ihre Wissenschaft noch zu sehr in den Anfangsstadien ist, um ihnen von nennenswertem Nutzen sein zu können.

Diese ihre Spezialwissenschaft ist die Kolloidchemie.

In den chemischen Prozessen, die sich bei der Photographie abspielen, haben wir es auf Schritt und Tritt mit Kolloiden zu tun. Nicht nur die Bildträger, sondern auch die Materialien, aus denen sich die Bildsubstanz selbst aufbaut, befinden sich stets in einem Zustand, den man als kolloiden im weiteren Sinne bezeichnen kann, und bei den mancherlei chemischen Prozessen, denen die Bildkörper unterworfen werden, spielen in ganz beträchtlicher Weise Vorgänge mit, die aus der Kolloidnatur des Bildstoffes folgen.

Es ist daher im hohen Grade auffallend, daß bisher noch kein Buch geschrieben wurde, das den Titel des vorliegenden getragen hätte. — Und dies gibt wieder den Übergang zu den Klagen der Einleitung.

Im vorliegenden Buche wird zum ersten Male der Versuch gemacht, einerseits die Photochemiker für das Spezialgebiet der Kolloide zu interessieren, andererseits die wissenschaftlich auf dem Gebiete der Kolloide arbeitenden Chemiker auf das reiche Arbeitsgebiet aufmerksam zu machen, das sich ihnen in den photographischen Fragen auftut.

Wie man finden wird, ist die Anwendung der Kolloidchemie auf photographische Fragen außerordentlich fruchtbar, ja es gewinnt nach den relativ erst wenigen Untersuchungen des Verfassers fast den Anschein, als ob nur deswegen in den hauptsächlichen photographischen Problemen bisher die Lösung noch ausstand, weil man die speziellen Eigenheiten kolloider Körper, vor allem den so

außerordentlich fruchtbaren Begriff der Adsorption, fast völlig vernachlässigt hatte.

Der erste Teil des Buches gibt eine kurze Einführung in die allgemeine Chemie der Kolloide. Er macht auf Vollständigkeit keinen Anspruch, da er einerseits im speziellen, zweiten Teile in allen für die Photographie wesentlichen Punkten ergänzt wird, andererseits die Monographien von Lottermoser, Zsigmondy und vor allem die erst während der Ausarbeitung des vorliegenden Buches erschienene vortreffliche „Allgemeine Chemie der Kolloide" von Arthur Müller hier ihre Aufgabe in vollkommenster Weise erfüllen. So wurde der vorgesehene Umfang des Buches möglichst für den speziellen Teil, die Anwendung der Kolloidchemie auf photographische Fragen, reserviert.

Mußte ich noch in meinem letzten Buche „Photographische Probleme" (Halle, bei Knapp, 1907) bekennen, daß die wichtigsten photographisch-chemischen Fragen in der Hauptsache noch Probleme bleiben, so glaube ich nach kaum Jahresfrist hier hinzufügen zu dürfen, daß diese Probleme durch die Anwendung der neueren Kolloidchemie zum Teil schon eine weitgehende Lösung gefunden haben, zum weiteren aber diese noch erhoffen dürfen.

Frankfurt a. M., im Februar 1908.

Der Verfasser.

Inhalt.



A. Kurze Einführung in die Kolloidchemie.



I. Die Untersuchungen Grahams u. a. — Die Natur der Sole.

„Plato der göttliche und der erstaunliche Kant vereinigen ihre nachdrucksvollen Stimmen in der Anempfehlung einer Regel zur Methode alles Philosophierens, ja alles Wissens überhaupt. Man soll, sagen sie, zweien Gesetzen, dem der Homogeneität und dem der Spezifikation, auf gleiche Weise, nicht aber dem einen, zum Nachteil des andern, Genüge leisten. Das Gesetz der Homogeneität heißt uns, durch Aufmerken auf die Ähnlichkeiten und Übereinstimmungen der Dinge, Arten erfassen, diese ebenso zu Gattungen, und diese zu Geschlechtern vereinigen, bis wir zuletzt zum obersten, alles umfassenden Begriff gelangen. Da dieses Gesetz ein transzendentales, unserer Vernunft wesentliches ist, setzt es Übereinstimmung der Natur mit sich voraus, welche Voraussetzung ausgedrückt ist in der alten Regel: entia praeter necessitatem non esse multiplicanda. — Das Gesetz der Spezifikation drückt Kant dagegen so aus: entium varietates non temere esse minuendas. Es heischt nämlich, daß wir die unter einem Geschlechtsbegriff vereinigten Gattungen und wiederum die unter diesen begriffenen, höheren und niederen Arten wohl unterscheiden, uns hütend, irgend einen Sprung zu machen und wohl gar die niederen Arten, oder vollends Individuen, unmittelbar unter den Geschlechtsbegriff zu subsumieren; indem jeder Begriff noch einer Einteilung in niedrigere fähig ist und sogar keiner auf die bloße Anschauung herabgeht. Kant lehrt, daß beide Gesetze transzendentale, Übereinstimmung der Dinge mit sich a priori postulierende Grundsätze der Vernunft seien, und Plato scheint

dasselbe auf seine Weise auszudrücken, indem er sagt, diese Regeln, denen alle Wissenschaft ihre Entstehung verdanke, seien zugleich mit dem Feuer des Prometheus vom Göttersitze zu uns herabgeworfen.“ (Schopenhauer, Der Satz vom zureichenden Grunde, Einleitung.)

Wenn wir diese Vorschrift des Philosophen auf die Einteilung der gesamten Chemie in die der Kristalloide und die der Kolloide anwenden, so werden wir trotz der neueren Errungenschaften der Kolloidchemie, die an allen Punkten Übergänge festgestellt hat, doch noch heute im großen ganzen das Wort Grahams gelten lassen können, nach dem die Kolloid- und die Kristalloidsubstanzen wie zwei verschiedene Welten der Materie erscheinen und eine berechtigte Einteilung der Chemie geben. Denn ebensowenig wie die charakteristischen Eigenschaften der chemischen Elemente aus der Welt verschwinden werden, wenn auch in Zukunft das allen gemeinsame Uratom männiglich sichtbar sollte dargestellt werden können, so werden auch die Kolloidsubstanzen ihre hervorstechenden Eigenschaften nie verleugnen, wenn auch immer mehr noch die heute bereits festgestellte Tatsache erhärtet werden sollte, daß überall deutliche Zwischenstufen existieren.

Graham, der Klassiker der Kolloide par excellence, fand seine „zwei verschiedenen Welten der Materie“ bei seinen Arbeiten über die Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse.[1]) Im Gegensatz zu den leicht diffundierenden Salzen gehören die nur langsam diffundierenden Substanzen „einer andern Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den kristallinischen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate von Tonerde und analogen Metalloxyden, wenn sie in der löslichen Form existieren, ferner Stärkemehl, Dextrin, die Gummiarten, Karamel, Tannin, Albumin,

[1]) Die Arbeiten Grahams hat Zsigmondy in seinem schönen Werke: „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905, ziemlich wörtlich wiedergegeben; die Originalarbeit aus Liebigs Annalen ist dadurch wieder leicht zugänglich geworden und ich glaube mich daher auf einen Auszug der Grahamschen Arbeiten beschränken zu sollen. Der Verfasser.

Leim, vegetabilische und animalische Extraktivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate. Obgleich oft sehr löslich in Wasser, werden sie doch nur durch eine äußerst schwache Kraft in Lösung gehalten. Sie äußern als Säuren und als Basen und bei allen chemischen Vorgängen nur sehr geringe Verwandtschaft. Aber andererseits scheint ihr eigentümlicher physikalischer Aggregatszustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen teilnehmen. Die plastischen Bestandteile des Tierkörpers gehören in diese Klasse. *Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als Kolloidsubstanzen zu bezeichnen und ihre eigentümliche Aggregatform als den Kolloidalzustand der Materie. Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als Kristalloidsubstanzen bezeichnen.* Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molekularstruktur beruhende.“

„Obgleich chemisch untätig im gewöhnlichen Sinne des Wortes, besitzen doch die Kolloidsubstanzen eine auf ihren physikalischen Eigenschaften beruhende eigentümliche, gleichsam kompensierende Tätigkeit. Während die Starrheit kristallinischer Substanzen äußere Eindrücke nicht zurückläßt, vermittelt die Weichheit gallertartiger Kolloidsubstanzen einen Übergang zum Flüssigsein und die Kolloidsubstanzen können ein Medium für Flüssigkeitsdiffusion sein, wie Wasser selbst. Eine andere und wesentlich charakteristische Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre *Veränderlichkeit*. Eine Kolloidsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist, oder mit einer übersättigten Salzlösung. Flüssigen Kolloidsubstanzen scheint auch stets eine pektöse Modifikation zuzukommen, und sie gehen oft schon bei den schwächsten Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zweiten über. Die Lösung von Kieselsäurehydrat kann z. B. leicht rein erhalten werden, läßt sich aber nicht aufbe-

wahren; sie kann tage- oder wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre flüssig bleiben, wird aber früher oder später gallertartig und unlöslich. Und hier hält die Umwandlung dieser Kolloidsubstanz noch nicht ein; denn für die aus Wasser abgeschiedene Kieselsäure, wie z. B. den Feuerstein, läßt sich oft erkennen, daß sie während der geologischen Perioden ihrer Existenz aus dem glasigen oder kolloidalen Zustand in den kristallinischen übergegangen ist. Der Kolloidalzustand ist in der Tat ein dynamischer Zustand der Materie, während der kristallinische der statische ist."

Eine der Grahamschen ähnliche lösliche Kieselsäure erhielt schon früher H. Kühn,[1]) doch konnte erst Graham durch seine Methode der Dialyse durch Pergamentpapier eine gründliche Reinigung dieses Kolloids erzielen. Graham goß (1861) eine Lösung von Wasserglas in verdünnte Salzsäure ein, wobei keine Trübung entstand, sich also schon eine in Wasser gelöste Kieselsäure, ein Kieselsäure-„Hydrosol" bildete. Diese Lösung wurde nun in den „Dialysator" gebracht, ein Gefäß, das an der einen Seite mit einer Pergamentpapiermembran abgeschlossen war und in ein größeres mit reinem Wasser gefülltes Gefäß eingehängt wurde. Durch das Pergamentpapier diffundierten die bei der chemischen Umsetzung entstandenen „Kristalloide" Chlornatrium und Salzsäure, und in dem Dialysator befand sich nach oftmaliger Erneuerung des Wassers in dem äußeren Gefäße eine völlig klare Flüssigkeit, die sich beim Einkochen stark konzentrieren ließ, aber nach längerem Stehen selbst koagulierte und ein sogenanntes „Hydrogel" darstellte. Diese Bezeichnungen, Hydrosol für den löslichen, Hydrogel für den unlöslichen, koagulierten Zustand der kolloiden Körper, sind schon von Graham eingeführt und bis heute beibehalten worden. Das reine Kieselsäure-Hydrosol Grahams reagierte schwach sauer, so zwar, daß 100 g der (trocken angenommenen) Kieselsäure durch 1,85 g KOH neutralisiert wurden. Der Forscher war der Ansicht, daß die so entstehende neutrale Flüssigkeit das Hydrosol eines kieselsauren Salzes, ein „Kollisilikat" darstelle. Dieses ist haltbarer als das Hydrosol

[1]) Nach Lottermoser, „Anorganische Kolloide". Stuttgart 1901, S. 2.

der freien Säure, indem das Alkali eine „Schutzwirkung" ausübt, ebenso wie dies auch eine geringe Menge von Salzsäure tut. Hingegen wird das Kieselsäure-Hydrosol durch geringe Mengen von Alkalikarbonaten, ja sogar durch ein wenig freie Kohlensäure in das Hydrogel übergeführt.

Auch das Hydrosol des Eisenoxyds ist schon sehr lange bekannt. Péan de St. Gilles beschrieb es 1855. Er erhielt durch längeres Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd unter stetem Ersatz des verdampfenden Wassers schließlich eine vollkommen klare tiefbraune Flüssigkeit, die in der Aufsicht eine braunrote Opaleszenz zeigte. Durch Schwefelsäure oder Alkalisalze in geringen Mengen entstand aus diesem Hydrosol das Hydrogel und dieses war dann selbst in konzentrierten Säuren in der Kälte unlöslich. Graham gewann das Eisenoxyd-Hydrosol durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in einer Eisenchloridlösung und unterwarf dann diese Lösung der Dialyse, wodurch dieselbe annähernd von dem Eisenchlorid befreit werden konnte. Durch Säuren, Alkalien und Salze mit Ausnahme von Salpetersäure, Salzsäure, wie auch von Essigsäure, wird das Eisenoxyd-Hydrosol zum Hydrogel koaguliert. Wie schon bei der Darstellungsmethode des Eisenoxyd-Hydrosols nach Péan de Saint-Gilles eine Hydrolyse ins Spiel tritt, so ist dies noch deutlicher der Fall bei einem Versuche Kreckes, der durch bloßes Kochen einer verdünnten Eisenchloridlösung das Hydrosol des Ferrihydrates erhielt. Diese Art der Hydrosolbildung ist eine ganz allgemeine bei den hydrolytisch spaltbaren Metallsalzen und sie spielt eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Gerbung der Gelatine mit hydrolytisch spaltbaren Schwermetallsalzen, die in Kapitel IX eingehend beschrieben werden wird.

Auch die Hydrosole des Tonerde- und des Chromhydroxyds sind in ihrer Darstellungsweise wie auch in ihren kolloidchemischen Eigenschaften sehr ähnlich dem Eisenoxydhydrosol. In dem Kapitel über die Gerbung der Gelatine werden diese Sole neben zahlreichen andern besprochen werden.

Die Forschungen Grahams erstreckten sich weiter auf Körper wesentlich anderer chemischer Konstitution. So ist ein Hydrosol des Ferrocyankupfers durch Zusammenmischen sehr verdünnter

Lösungen (1 : 3000) von Ferrocyankalium und Kupfervitriol zu erhalten, wenn man alsdann dieses Gemisch der Dialyse unterwirft. Das flüssige Ferrocyankupfer kann erhitzt werden, wird aber durch fremde Substanzen, wie Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure leicht koaguliert („pektisiert"). Die kolloide Lösung des Berliner Blaus, die man analog der des Ferrocyankupfers erhält, wird durch z. B. Zinksulfat pektös, braucht aber größere Mengen von Alkalisalzen zur Koagulation.

In einer besonderen Abhandlung[1]) schreibt Graham über die Dialyse organischer Kolloidsubstanzen:

„Gerbsäure wandert durch Pergamentpapier etwa 200 mal weniger rasch als Chlornatrium; arabisches Gummi etwa 400 mal langsamer. Die Scheidung von Kolloidsubstanzen und Kristalloidsubstanzen durch Dialyse ist somit im allgemeinen vollständiger, als nach der relativen Diffusibilität der zwei Klassen von Substanzen zu erwarten wäre. — Vegetabilisches Gummi ist nach Fremy gummisaurer Kalk und läßt sich nach Salzsäurezusatz durch Dialyse vom Kalk befreien. 100 Teile der entstandenen Gummisäure wurden durch 2,85 Teile Kali neutralisiert. Diese Menge Kali ist nahezu äquivalent der des ursprünglich in dem Gummi enthaltenen Kalkes. Wird Gummisäure bei 100° getrocknet, so ist sie unlöslich in Wasser. Gummisäure und Leim geben ölige Tropfen, welche beim Stehen eine farblose Gallerte bilden, die sich schon bei 50° verflüssigt. — Dextrin ist kolloidal, es wandert aber langsam durch tierischen Schleim." —

„Karamel. Rohes Karamel, durch Erhitzen von Rohrzucker auf 210—220° erhalten, läßt, auf den Dialysator gebracht, färbende Substanzen hindurchgehen; es bleibt die kohlenstoffreichste Substanz zurück. Eine 10proz. Gallerte davon ist gummiartig und bildet eine zitternde Gallerte, die in Wasser vollständig löslich ist. Sie trocknet beim Verdunsten im Vakuum zu einer schwarzen, glänzenden Masse ein, welche noch wasserhaltig, zäh und elastisch ist; vollständig ausgetrocknet läßt sie sich bis 120° erhitzen und bleibt doch noch vollständig löslich. Wird die erst erwähnte Lösung aber auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, so wird sie unlöslich;

---

[1]) Zsigmondy, aaO. S. 35.

lösliches und unlösliches Karamel haben dieselbe chemische Zusammensetzung, entsprechend einer empirischen Formel: $C_{24}H_{15}O_{15}$. Flüssiges Karamel ist ganz geschmacklos, reagiert neutral und ist außerordentlich empfindlich gegen kristalloide Reagenzien. Spuren von Mineralsäuren, Alkalisalzen und Alkohol machen es pektös; das gefällte Karamel bildet dann eine bräunlich-schwarze, pulverige Substanz, die in kaltem wie in heißem Wasser unlöslich ist. Die Gegenwart von Zucker und den intermediären braunen Substanzen schützt das flüssige Karamel in bemerkenswerter Weise vor der Einwirkung kristalloider Substanzen und hierauf beruht es, daß die eben besprochenen Eigenschaften nicht am rohen Karamel beobachtet wurden.“ Zsigmondy bemerkt hierzu (aaO.S. 36), daß dies das erste Beispiel einer als solcher erkannten Schutzwirkung der Kolloide sei, worüber weiter unten mehrfach die Rede sein wird.

„Karamel ist etwa 600mal weniger dialysabel als Chlornatrium und 200mal weniger als Zucker.

Albumin. Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Albumin aus Hühnereiern wurde dialysiert; es hinterblieb vollkommen aschenfreies Albumin von schwach saurer Reaktion. Reines Albumin nach Wurtz Verfahren hergestellt ist 1000mal weniger dialysabel als Chlornatrium; wird diese Substanz mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Natronhydrat versetzt, so dialysiert aus ihrer Lösung nur das letztere; seine Scheidung von Albumin ist eine vollständige. Eine durch Hitze koagulierte Schicht von Albumin ist gegen Albuminlösung vollkommen undurchlässig. — Weder gallertartiges Stärkemehl, noch Tierleim in Wasser gelöst, noch Fleischextrakt diffundieren durch Membranen.“[1])

Von den wichtigen Arbeiten Grahams über die Kolloide seien noch folgende Stellen angeführt:[2])

„Die in bezug auf Löslichkeit herrschenden Begriffe sind vornehmlich von Betrachtungen über kristallinische Salze abgeleitet und sind nur sehr unvollkommen anwendbar auf die Klasse der Kolloidsubstanzen. Kieselsäurehydrat z. B. ist im löslichen Zustand, ganz eigentlich gesprochen, ein flüssiger Körper, wie Alkohol, in allen

[1]) Graham nach Zsigmondy, aaO. S. 37.

[2]) Nach Zsigmondy, aaO. S. 39.

Verhältnissen mischbar mit Wasser. Wir können hinsichtlich der Kieselsäure nicht von Graden der Löslichkeit sprechen, wie von den Graden der Löslichkeit eines Salzes, es sei denn mit Bezug auf Kieselsäure im gelatinösen Zustande, welche man gewöhnlich als unlöslich betrachtet. Die Kieselsäuregallerte kann mehr oder weniger reich an gebundenem Wasser sein, wenn sie frisch bereitet ist, und sie scheint löslich zu sein im Verhältnis des Betrages ihres Wassergehaltes. Eine Gallerte, welche 1 Proz. Kieselsäure enthält, gibt mit kaltem Wasser eine Lösung, welche ungefähr 1 Teil Kieselsäure in 5000 Teilen Wasser enthält; eine Gallerte, welche 5 Proz. Kieselsäure enthält, gibt eine Lösung, die ungefähr 1 Teil Säure in 10000 Teilen Wasser enthält. Eine weniger wasserreiche Gallerte, als die zuletzt genannte, ist noch weniger löslich, und wenn endlich die Gallerte wasserfrei gemacht ist, so gibt sie weiße wie Gummi aussehende Massen, welche ganz unlöslich zu sein scheinen, wie die leichte staubige Kieselsäure, welche man bei der gewöhnlichen Silikatanalyse erhält, indem man eine mit Salzen beladene Gallerte trocknet."

„Das Flüssigsein der Kieselsäure wird nur durch eine bleibende Umwandlung (nämlich Koagulation oder Pektisation) affiziert, durch welche die Säure in die gelatinöse oder pektöse Form umgewandelt wird und ihre Mischbarkeit mit Wasser verliert. Das Flüssigsein ist permanent im Verhältnis zum Grade der Verdünnung der Kieselsäure und scheint durch eine niedrige Temperatur begünstigt zu werden; umgekehrt wirkt Konzentration und Temperaturerhöhung ihm entgegen. Eine flüssige Kieselsäure von 10 oder 12 Proz. wird bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden von selbst pektös, und sofort, wenn sie erhitzt wird. Eine Flüssigkeit von 5 Proz. kann fünf oder sechs Tage lang aufbewahrt werden, eine von 2 Proz. zwei oder drei Monate, und eine Flüssigkeit von 1 Proz. war noch nach zwei Jahren nicht pektös geworden. Verdünnte Lösungen von $^1/_{10}$ Proz. oder weniger werden ohne Zweifel durch die Zeit so gut wie nicht verändert und daher rührt die Möglichkeit, daß lösliche Kieselsäure in der Natur existiert. Ich muß indessen hinzufügen, daß keine Lösung von Kieselsäure in Wasser, verdünnt oder konzentriert, irgend eine Neigung gezeigt hat, Kristalle abzusetzen, sondern immer beim

Trocknen als ein kolloidaler, glasiger Hyalith erscheint. Die Bildung von Quarzkristallen bei niedriger Temperatur, wie man sie so häufig in der Natur findet, bleibt noch ein Geheimnis. Ich kann mir nur denken, daß solche Kristalle auf eine unbegreiflich langsame Weise und aus Lösungen von Kieselsäure, die außerordentlich verdünnt sind, gebildet werden. Verdünnung schwächt ohne Zweifel den kolloidalen Charakter von Substanzen und kann daher ihrer Tendenz zu kristallisieren Raum geben und sie zu entwickeln erlauben, besonders, wo der einmal gebildete Kristall ganz unlöslich ist, wie beim Quarz."

„Die Pektisation von flüssiger Kieselsäure wird durch Kontakt mit pulverförmigen festen Stoffen befördert. Durch Kontakt mit gestoßenem Graphit, welcher chemisch inaktiv ist, wird die Pektisation einer 5 proz. Kieselsäure in einer oder zwei Stunden zustande gebracht, und in einer 2 proz. Kieselsäure in zwei Tagen."

Auch daß das Wasser in den Hydrogelen durch andere Lösungsmittel ersetzt werden kann, hat schon Graham gefunden. Von ihm stammen auch schon die Benennungen „Alkogel" für die dem Hydrogel entsprechende Alkoholquellung und „Sulphagel" für ein Gel, in welchem das Wasser durch Schwefelsäure ersetzt ist·

Während, wie aus dem bisherigen ersichtlich, die kolloiden Lösungen unter dem Einflusse von Elektrolyten zu den sogenannten Gelen zusammentreten, d. h. koaguliert werden, ist auch eine große Reihe von Fällen bekannt, in denen umgekehrt das Gel unter dem Einfluß gewisser Substanzen, die durchaus nicht chemisch auf das Gel einzuwirken brauchen, wieder zum flüssigen Hydrosol umgewandelt werden kann. Dieser Vorgang ist bereits von Graham als Peptisation bezeichnet worden, weil er an den Übergang des Eiweißes in Pepton erinnerte. Die Peptisation studierte Graham bei der Kieselsäure, der Zinnsäure u. a., wobei er fand, daß eine sehr geringe Menge Alkali genügt, um eine große Menge der gelatinierten Körper wieder zu verflüssigen. So genügt nach Graham ein Teil kaustischen Natrons, gelöst in 10000 Teilen Wasser, um 200 Teile Kieselsäure (trocken gerechnet) in 60 Minuten bei 100^0 zu verflüssigen. „Gelatinöse Zinnsäure wird ebenfalls leicht durch eine kleine Quantität Alkali selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt. Das Alkali kann dazu noch, nachdem es

das gelatinöse Kolloid verflüssigt hat, wieder von demselben durch Diffusion im Wasser auf einem Dialysator getrennt werden. Die Auflösung dieser Kolloide unter solchen Umständen kann als analog der Auflösung unlöslicher organischer Kolloide, wie sie bei der tierischen Digestion beobachtet ist, betrachtet werden, mit dem Unterschied, daß die lösende Flüssigkeit hier nicht sauer, sondern alkalisch ist. Flüssige Kieselsäure kann man als das „Pepton" der gelatinösen Kieselsäure ansehen und man kann von der Verflüssigung der letzteren durch eine Spur Alkali sprechen wie von der Peptisation der Gallerte. Noch genauer können die durch Dialyse bereiteten reinen Gallerten von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure mit Albumin verglichen werden, da sie durch kleine Quantitäten von Chlorwasserstoffsäure peptisiert werden." (Graham, Zsigmondy, l. c. S. 45.)

Von weiteren, schon länger bekannten kolloiden Körpern sind noch die kolloiden Sulfide zu nennen. Hans Schulze beobachtete (1882), daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale Lösung von Arsentrioxyd in Wasser kein Niederschlag entstand, sondern sich eine Flüssigkeit bildete, die im durchfallenden Lichte rötlichgelb war und im auffallenden eine starke gelbrote Fluoreszenz zeigte. Dieses Arsensulfid-Hydrosol wurde durch fast alle Elektrolyte koaguliert. Schulze studierte den Gelbildungsvorgang an diesem Sol näher und fand bei systematischen Versuchen, daß starke Säuren in viel verdünnterer Lösung schon Gelbildung bewirken als schwache; manche organische wirken sogar gar nicht. Die Salze wirken proportional der Wertigkeit der in ihnen enthaltenen Metalle, d. h. die Salze dreiwertiger Metalle erzeugen das Gel schon bei viel geringerer Konzentration als die zweiwertiger und diese wieder wirken in noch geringerer Konzentration fällend als die Salze einwertiger Metalle.

Schulze stellte ferner auch das kolloide Antimonsulfid dar, später Winßinger, Spring und andere noch weitere Sulfid-Hydrosole.

Das für die vorliegende Arbeit am meisten interessierende kolloide Silber ist in den speziell photographischen Teil übernommen worden, auch zahlreiche andere in den letzten Jahrzehnten dargestellten kolloiden Körper brauchen in dieser kurzen Einfüh-

rung nicht gestreift zu werden. Auch ein erheblicher Teil der Eigenschaften der Hydrosole im allgemeinen konnte in diesem nur der photographischen Anwendung gewidmeten Werke besser erst unter den Silberverbindungen behandelt werden.

Wie schon Graham eingehend beschreibt, zeichnen sich die kolloiden Lösungen dadurch in erster Linie aus, daß sie gar nicht oder doch nur sehr langsam diffundieren. Eine zweite allgemeine Eigenschaft der Kolloide ist, daß sie so gut wie gar keinen osmotischen Druck ausüben. Diese Unterschiede sind ohne Schwierigkeit durch die in neuerer Zeit bis zur völligen Gewißheit erwiesene Tatsache zu erklären, daß die kolloiden Lösungen keine wirklich homogenen Lösungen, sondern heterogene Gebilde, sogenannte Pseudolösungen, darstellen.

Nach mancherlei Untersuchungen schon durch ältere Forscher wurde im Jahre 1903 durch die Entdeckung der „ultramikroskopischen Methode" von Siedentopf und Zsigmondy der unanfechtbare Nachweis geliefert, daß alle kolloiden Lösungen aus außerordentlich feinen, meistens weit unter der Grenze der Auflösbarkeit der gewöhnlichen Mikroskope liegenden Teilchen bestehen. Das Prinzip des „Ultramikroskops", der Sichtbarmachung jener ultramikroskopischen Teilchen, besteht darin, daß man durch einen starken Lichtstrahl die Teilchen einer kolloiden Lösung so hell beleuchtet, daß im seitlich abgebeugten Lichte Beugungsscheibchen entstehen, welche nun innerhalb der Sichtbarkeit bei gewöhnlicher Mikroskopie fallen.

„Der Grund, warum man bei den früheren, mikroskopischen Beobachtungsmethoden die Einzelteilchen in kolloiden Lösungen nicht sehen konnte, ist leicht einzusehen. Es wurde meist bei durchfallendem Lichte beobachtet, und das Auge, durch die Lichtfülle geblendet, konnte die geringen Helligkeitsunterschiede, welche durch Abbeugung des Lichtes an sehr kleinen Teilchen hervorgerufen werden, nicht mehr wahrnehmen, ebensowenig, wie es imstande ist, die Sterne bei Tageslicht zu sehen.

Zur Sichtbarmachung äußerst kleiner Teilchen ist erforderlich:

1. Möglichst intensive Beleuchtung der Teilchen, derart, daß kein Strahl der Beleuchtung direkt in das Auge des Beobachters gelangt;

2. Ein möglichst dunkles Gesichtsfeld.“ [1])

Mit gütiger Erlaubnis der Fabrikantin des Ultramikroskopes, der Firma Carl Zeiß in Jena, entnehme ich den Druckschriften derselben die folgende Beschreibung und zwei Abbildungen.

Fig. 1 gibt die Gesamtansicht der Einrichtung für die Untersuchung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten.

Die einzelnen Teile werden auf einer Tischplatte aufgestellt, auf der sich eine 1 m lange optische Bank befindet.

Bei Verwendung von Sonnenlicht muß dieses durch einen Heliostaten in horizontaler Richtung in den Apparat reflektiert

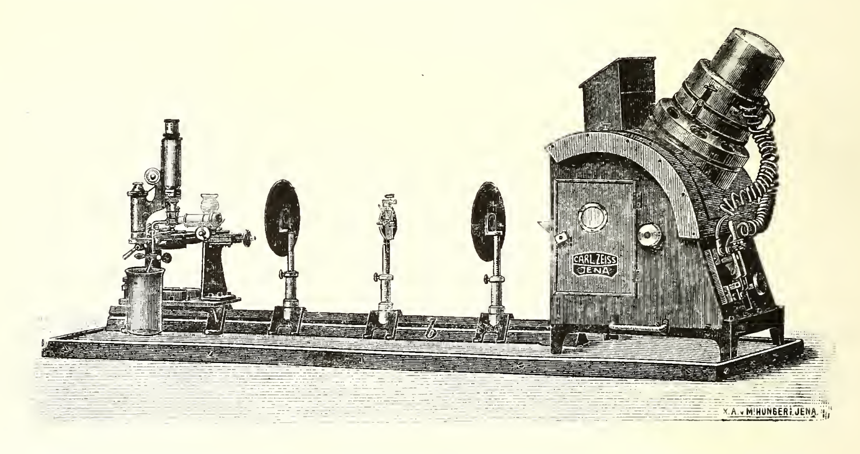


Fig. 1. Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten nach Siedentopf und Zsigmondy.

werden. Am vorteilhaftesten ist die Verwendung von Uhrwerk-Heliostaten. Der Heliostat wird außerhalb der Wand im Freien montiert und das Licht durch eine Öffnung in der Wand oder im Fensterladen in das Zimmer eingelassen.

An seiner Stelle ist in Fig. 1 eine selbstregulierende Projektions-Bogenlampe von 20 Ampère Stromstärke auf der Tischplatte so aufgestellt, daß die Achse des schmalen, durch die vorn aufgesetzte Blende austretenden Lichtbüschels der optischen Bank parallel gerichtet ist.

Der Bogenlampe zunächst ist ein kleines Projektions-

[1]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905, S. 83.

Objektiv von 80 mm Brennweite, auf einem Reiter montiert, etwa 41 cm vom Anfang der optischen Bank auf ihr aufgesetzt. Das Objektiv ist von einem runden Blechschirm von 15 cm Durchmesser umgeben, damit etwaiges Seitenlicht abgehalten wird. Es ist so auf die Bank zu setzen, daß seine Frontseite nach dem Mikroskop zu gerichtet ist. Das Objektiv ist chromatisch und sphärisch korrigiert.

Es folgt auf der optischen Bank ein Präzisions-Spaltkopf.

Die Einführung des Spaltes hat einen doppelten Zweck. Einmal soll dadurch ein meßbar veränderliches, beleuchtetes Volumen im Präparat erzeugt werden, und zweitens soll die Tiefe dieses beleuchteten Volumens möglichst sorgfältig der Sehtiefe des zur Beobachtung benutzten Mikroskop-Objektivs angepaßt werden können.

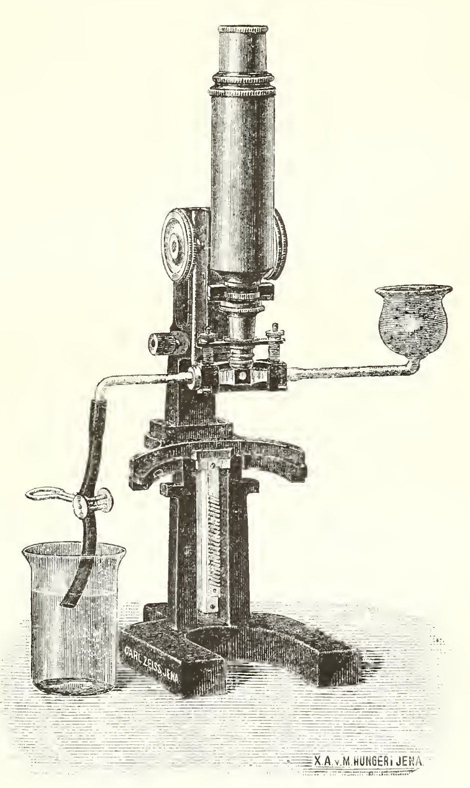


Fig. 2.

Nach links zu (Fig. 1) befindet sich sodann ein zweites Projektions-Objektiv von 55 mm Brennweite in einem Abstande von etwa 14 cm vom Spalt. Es ist wiederum auf einem Reiter montiert und mit einem Blendschirm versehen. Es wird wie das erste Objektiv so aufgestellt, daß seine Frontseite nach dem Mikroskop zu gerichtet ist und entwirft in der angegebenen Stellung ein reelles, etwa $1\,^1/_2$ fach verkleinertes Bild des Spaltes in ca. 90 mm Entfernung von der Linse.

Ganz am Ende der optischen Bank (Fig. 1) endlich wird das zur Beobachtung dienende Mikroskopstativ montiert.

An dem Objektiv befindet sich in einem Spezialhalter die Küvette mit der zur Beobachtung dienenden Flüssigkeit. Fig. 2 veranschaulicht deutlicher die Aufstellung des Mikroskops für sich.

Mit Hilfe des Ultramikroskops war es nun Zsigmondy nicht nur möglich, den heterogenen Charakter einer ganzen Reihe von kolloiden Lösungen darzutun, sondern er konnte auch die Größe der Teilchen messend verfolgen. Als Hauptuntersuchungsobjekt diente dem Forscher das kolloide Gold, das er nach verschiedenen Methoden darstellte und dessen Teilchengröße außerordentlich variierte, so zwar, daß von beinahe optisch leeren hochroten Goldhydrosolen mit selbst ultramikroskopisch nicht mehr sichtbaren Teilchen alle Größen bis zu sogar makroskopisch erkennbaren Teilchen zu sehen waren. Bemerkenswert ist auch, daß Zsigmondy nachwies, daß auch im Goldrubinglase sich das Gold im kolloiden Zustande befindet.

Besonders interessant ist auch nach den Untersuchungen Zsigmondys, daß kolloide Lösungen, also z. B. das Goldhydrosol, ihre Teilchen in einer fortwährenden lebhaften Bewegung zeigen, die der Forscher mit einem Schwarm tanzender Mücken im Sonnenschein vergleicht. Es fehlt bei dem für dieses Buch vorgesehenen Umfange leider hier an Raum, um die klassischen Forschungen Zsigmondys auch nur annähernd wiederzugeben; der Leser findet in der schönen Monographie jenes Forschers: „Zur Erkenntnis der Kolloide" (Jena 1905) diese Dinge in anschaulichster Weise geschildert.

Mit der außerordentlich feinen Zerteilung der kolloiden Lösungen hängt nun offenbar eine ganze Reihe von Eigentümlichkeiten dieser Gebilde zusammen, die so charakteristisch sind, daß sie das Wort Grahams von den zwei verschiedenen Welten der Materie berechtigt erscheinen lassen. Derartige feinzerteilten heterogenen Systeme müssen, wie a priori einzusehen ist, eine außerordentlich große spezifische Oberfläche besitzen. Mit der Zerteilung eines konstanten Volums nimmt die Schnelligkeit der Oberflächenzunahme nach einer interessanten Betrachtung Wolfgang Ostwalds[1]) in folgender Weise zu:

[1]) Kolloid-Zeitschr. Bd. I, S. 296; mit einer einbezogenen Berichtigung Bd. II, S. 64.

„Nehmen wir das zu verteilende Volum in Gestalt eines Würfels an, so beträgt die Oberfläche desselben, falls wir von 1 cm^3 ausgehen, 6 cm^2. Teilen wir die Kantenlänge in zehn Teile, so erhalten wir 1000 kleinere Würfel von 0,1 cm^3 mit einer Einzeloberfläche von 0,6 cm^2 und einer Gesamtoberfläche von 600 cm^2. Führen wir dieselbe Dezimalteilung weiter aus, so erhalten wir z. B. 1 Trillion Würfel von 0,1 μ Seitenlänge und 600000000 cm^2 = 60000 m^2 Gesamtoberfläche.

Nun vermögen wir mit Hilfe des Ultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy noch Teilchen optisch zu differenzieren, welche einen Diameter von 0,006 bis 0,25 μ besitzen. Nehmen wir als ungefähren Grenzwert der Sichtbarkeit einen Diameter von 0,01 μ an und betrachten diese Zahl als Seitenlänge eines Würfels, so erhalten wir bei entsprechender Verteilung eines Kubikzentimeters: 1 Quadrillion Würfel von 0,01 μ Seitenlänge und 600 Quadratmeter Gesamtoberfläche.

Nehmen wir, was den tatsächlichen Verhältnissen wahrscheinlich mehr entspricht, die Gestalt derartiger kleiner Teilchen als Kugeln an, so erhalten wir bei gleicher Verteilung bis zur Grenze der Sichtbarkeit entsprechend der Minimaloberfläche der Kugel einen Minimalwert der Gesamtoberfläche solcher Teilchen. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Oberflächen einer Kugel und eines Würfels gleichen Volumens (1 cm^3) zu über 480 Quadratmeter. Der wirkliche Oberflächenwert eines Kubikzentimeters bei einer Verteilung bis zur Grenze der Sichtbarkeit liegt also zwischen 480 bis 600 Quadratmeter, wahrscheinlich aber näher zur ersten als zur zweiten Zahl.“ — — —

„In der Tat muß die Ansicht als eine wahrscheinliche bezeichnet werden, daß bei Gebilden mit derartiger immenser Oberflächenentwicklung Kräfte und Faktoren, welche in Oberflächen ihren Sitz haben, oder doch vorzugsweise in Erscheinung treten (Oberflächenenergien, aber auch z. B. elektrische Energie usw.) eine Rolle spielen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei geringer Oberflächenentwicklung mit besonderer Berücksichtigung der „Konzentration“ der Oberfläche im Volum (spezifische Oberfläche) nicht merkbar werden und als zu klein zu vernachlässigen sind.“ (Wolfg. Ostwald, l. c.) In einem weiter unten folgenden Abschnitt

über die Natur der Gele (S. 20 u. f.) werden wir sehen, daß sich besonders bei diesen Gebilden die aus ihrer Mikrostruktur resultierende große Oberflächenenergie in ganz auffallenden Reaktionen bemerkbar macht, die besonders auch bei den photographisch verwendeten Körpern völlig neue Gesichtspunkte ergeben haben.

Es kann nicht die Aufgabe dieser nur der photographischen Anwendung der Kolloidchemie gewidmeten Monographie sein, die Theorie des kolloiden Zustandes irgendwie erschöpfend wiederzugeben.[1]) Bezüglich der Natur der Sole und ihres Überganges in die Gele durch Ausfällung mittels Elektrolyten sei hier nur ein Passus aus einem Vortrage von Lottermoser angeführt,[2]) der in Kürze die gegenwärtige Anschauung der Forscher in dieser Frage wiedergibt.

„Wir haben anzunehmen — diese Theorie ist namentlich von Bredig begründet und in neuester Zeit von Billitzer weiter ausgebaut worden — daß die in einem Medium (Wasser) gleichmäßig verteilten Teilchen eines Soles (Hydrosoles) eine bestimmte elektrische Ladung tragen, welche ähnlich der Ladung von Ionen, aber viel geringer als diese ist. Diese Ladung oder elektrische Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Teilchen und dem umgebenden Medium steht in innigem Zusammenhange mit der Oberflächenspannung zweier Medien gegen einander und kann durch Zusätze gewisser Ionen bedeutende Änderungen erfahren, wie auch experimentell von Hardy, Billitzer und anderen nachgewiesen worden ist. Je nach ihrer Ladung werden die Hydrosole also entweder nach der Kathode oder nach der Anode wandern, wenn man durch die Lösung einen elektrischen Strom sendet, der naturgemäß wegen der Geringfügigkeit dieser Ladung im Hydrosol einen bedeutenden Widerstand erfährt. Hiermit läßt sich auch, wie Bredig

[1]) Während der Drucklegung dieses Buches ist ein bisher wohl einzig dastehendes vortreffliches Werk von Arthur Müller: „Allgemeine Chemie der Kolloide“ erschienen, auf das der Leser, der eine eingehende Kenntnis dieses Gebietes zu erlangen wünscht, verwiesen sei. Dasselbe ist als Einzelband des von Bredig herausgegebenen „Handbuches der angewandten physikalischen Chemie“ (Leipzig, Verlag von Joh. Ambr. Barth, 1907) erschienen.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie XIX. Jahrg. (1906, Heft 9, S. 369).

ausgeführt hat, die Fällungswirkung von Elektrolyten auf Hydrosole erklären. Sie bewirken, unter gleichzeitiger Adsorption eines Teiles derselben durch das ausfallende Gel, eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Suspension gegen die Umgebung durch Verminderung der Potentialdifferenz bis zum Betrage Null (isoelektrischer Punkt) zwischen beiden und erzeugen damit eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung, die nur durch Zusammentreten der Teilchen des Hydrosoles zu größeren Molekularkomplexen zustande kommen kann."

Wie wir in dem speziellen Teil ausführlich zu sehen Gelegenheit haben werden, spielt nicht nur bei den Solen, sondern auch in den Gelen die gleichzeitige Gegenwart organischer Kolloide, der Gelatine, des Eiweißes usw., eine außerordentlich wichtige Rolle. Auf S. 9 wurde schon eine Notiz von Zsigmondy registriert, nach der die Einwirkung kristalloider Substanzen auf Karamel von der Anwesenheit gewisser Verunreinigungen beeinflußt wird, was das erste Beispiel einer als solchen erkannten „Schutzwirkung" eines Kolloides sei. Die ersten, welche eine derartige Schutzwirkung bewußt studierten, waren A. Lottermoser und E. von Meyer.[1]) Diesen Forschern fiel es auf, daß das von Credé als „lösliches" Silber in Salbenform bei septischen und ähnlichen Erkrankungen mit großem Erfolg angewandte „Argentum Credé", auch „Kollargol" genannt, das durch die Haut in das Blut gelangt, durch das Chlornatrium, das doch in allen Säften des Körpers sich findet, nicht ausgefällt wird. Sie stellten darauf Versuche an und fanden, daß Eiweiß und Blutserum die Ausfällung des kolloiden Silbers durch Kochsalz verhindern. Außer Lottermoser hat sich um die Erforschung des Phänomens der Schutzwirkung der Kolloide besonders Zsigmondy verdient gemacht. Bei seinen fundamentalen Untersuchungen über das kolloide Gold und die Ultramikroskopie fand Zsigmondy sogar einen quantitativen Ausdruck für die Schutzwirkung, indem er als „Goldzahl" diejenige Anzahl Milligramm Kolloid bezeichnet, welche eben nicht mehr ausreicht, den Farbenumschlag (d. h. den Beginn der Pektisation)

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F., **56**, 1897; 241; ferner auch **71**, 296.

von 10 ccm seiner hochroten kolloiden Goldlösung in Violett bei Zusatz von 1 ccm 10proz. Kochsalzlösung zu verhindern. In einer Arbeit über das photographisch so wichtige Phänomen der Reifung[1]) habe ich die Erscheinungen der Schutzwirkung der Kolloide eingehend auf die Sole des Silbers und seiner Salze ausgedehnt, auch finden sich im speziellen Teil dieses Buches (Kap. IV u. f.) hierüber die erforderlichen Hinweise.

II. Die Forschungen van Bemmelens über die Natur der Gele.

Der niederländische Forscher J. M. van Bemmelen hat in jahrelangen Untersuchungen unsere Kenntnis von der Natur der Gele, zu denen wir auch das Bromsilber der gereiften photographischen Emulsionen rechnen müssen, so sehr bereichert, daß diese klassischen Arbeiten ein notwendiges Requisit auch der photographischen Fachliteratur darstellen.

Bei dem großen Umfange der Arbeiten van Bemmelens beschränke ich mich auf die Wiedergabe des Hauptsächlichen und des für die Beurteilung der photographischen Fragen besonders Wertvollen, auch hielt ich es für angebracht, die Abhandlungen meistens wörtlich zu zitieren.

1. Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. XIII, 1896: „Die Absorption. Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure".

(S. 234.) „Die Gels (Hydro- oder andere Gels) sind als Niederschlagsmembranen zu betrachten. Sie stimmen insofern mit organischen Geweben überein, als sie auch ein Maschenwerk von amorph zusammenhängenden Teilen bilden und mit einer Flüssigkeit aufgequollen sind und außerdem diese einschließen.

---

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 1—61.

Trocken geworden, quellen sie entweder in Wasser auf, oder sie absorbieren wenigstens eine gewisse Menge Wasser (oder andere Flüssigkeit).“ — — Die Formelemente dieser Gewebe nennt van Bemmelen nach dem Vorgange Nägelis Mizellen, da die Ansichten von Nägeli über die Mizellen der quellungsfähigen Stoffe (Stärke, Zellulose, Eiweißsubstanzen usw.) auch auf anorganische Hydrogele mehr oder weniger anwendbar sind. (Vergl. hierzu das folgende Kapitel, S. 28.) Man kann auch bei den anorganischen Hydrogelen zwischem dem mizellaren Imbibitionswasser und dem bloß eingeschlossenen, dem kapillaren Imbibitionswasser, unterscheiden.

„Bei diesen Mizellen ist eine Verschiebung möglich, denn wenn man einen Klumpen des Gels der Kieselsäure zerteilt und verreibt und ihn dann der Ruhe überläßt, so sammeln sich die Flocken wieder zu einem zusammenhängenden Klumpen, der viel Wasser einschließt, nach einiger Zeit wieder durchsichtig wird wie helles Glas und an der Luft zu einer harten glasartigen Masse eintrocknet.“ — S. 243 erwähnt van Bemmelen, daß aus der geschilderten Erscheinung des Zusammenfließens der Flocken der halbflüssige Zustand des ganzen hervorgehe. Bei dem Verhalten der Gele, z. B. des SiO_2 gegenüber der Wasserabsorption, fand van Bemmelen, daß verschiedene Faktoren Unregelmäßigkeiten bewirken können. Die wichtigsten Punkte sind (l. c. S. 238):

1. Die Verschiedenheit im mizellaren Bau, je nachdem der Gel aus einer konzentrierten alkalischen SiO_2-Lösung durch eine Säure momentan abgeschieden war, oder aus einer verdünnten nach Verlauf einiger Zeit;
2. Die Modifikation, die der Gel im Laufe der Zeit erfährt;
3. Der Einfluß der Geschwindigkeit der Entwässerung, auf den Gang derselben ausgeübt;
4. Gewisse Nachwirkungen (Hysteresen) bei der Ent- und Wiederwässerung.“

Die Hauptschlüsse, die van Bemmelen aus seinen Untersuchungen in dieser Abhandlung zieht, sind: (S. 298.)

„Die Formelemente der Gels, die wir Mizellen nennen können, müssen die Eigenschaft haben, allmählich aus dem flüssigen kollo-

idalen in einen zunehmend festeren überzugehen. Das Maschenwerk oder zellenartige Gewebe dieser Mizellen muß nicht allein — wie es ja auch eine feine Masse von Kristallnadeln vermag — eine große Menge Wasser einschließen können, sondern auch einen Teil davon viel stärker festhalten in der Form von außermizellarem und mizellarem Imbibitionswasser (Absorptionswasser). Zwischen den Mizellen und Mizellenkomplexen müssen Räume bestehen, die Wasser enthalten können. (Interstitien.)

„Es muß eine Anziehung bestehen zwischen den Mizellen und dem dazwischen enthaltenen Wasser. Die Mizellen müssen die Eigenschaft haben, sich zusammenzuziehen, wenn das Wasser verdampft, weil das Volum sich dabei verringert, und sich wieder auszudehnen, wenn Wasser durch höhere Dampfdrucke wieder eingepreßt wird. Bei dem Kieselsäure-Gel muß dieses Vermögen gering, bei vielen organischen Gels sehr groß sein. Das Anziehungsvermögen muß also bei der Entwässerung mehr oder weniger erhalten bleiben. Die Anziehung auf das Wasser muß derselben Art sein, wie auf Alkohol, Essigsäure, feine Stoffteilchen in der Luft usw., sie muß eine Funktion des Wassergehaltes in den Mizellen selbst sein, und zwar derart, daß K in der Formel $\frac{C_2}{C_1} = K$ keine Konstante ist. Damit muß im Einklang sein: 1. daß beim Auspressen des Wassers aus dem Gel dieser um so mehr Widerstand besitzt, je nachdem der Gehalt dabei verringert ist; 2. daß, wenn der Gel unter einer gewissen konstanten Wasserdampfspannung verbleibt, die Verdampfungsgeschwindigkeit abnimmt, je nachdem mehr Wasser verdampft ist und der Gel dem Gleichgewicht näher kommt; 3. daß die Abnahme der Wasserdampfspannung der Abnahme des Gehaltes nicht einfach proportional ist; 4. daß diese (unter 1., 2. und 3. erwähnten) Eigenschaften um so deutlicher hervortreten, je nachdem das eingeschlossene Wasser ausgepreßt oder verdampft ist, und der Gel also nur Imbibitions- oder Absorptionswasser enthält.“ — — (S. 103.) „Eine Beschleunigung der Zeitwirkung auf die Gels findet durch gelöste fremde Substanzen, wie Säuren, Basen, Salze, sowie auch durch die Temperatur statt.“

Folgerungen: (S. 303 u. f.) „Der Gel bildet einen graduellen

Übergang von einer Flüssigkeit zu einem festen Körper, d. h. eine allmähliche Trennung einer gelösten Substanz von dem Lösungsmittel, derart, daß die erste eine Reihe von Zuständen zwischen flüssig und fest durchgeht. Im Hydrosol ist schon ein Anfang einer Trennung da, die Opalisation ist die erste sichtbare Erscheinung davon. Pikton und Lindner, Prange selbst haben bewiesen, daß der Tyndallsche Versuch eine Abscheidung schon aufweisen kann, wenn die Opalisation noch unsichtbar ist (bei kolloidalen Lösungen von HgS, Sb_2S_3, As_2S_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2)." — — —

„Die Koagulation ist eine weiter fortgeschrittene Trennung der Teilchen vom Wasser (Pektisation), wobei sie jedoch noch halbflüssig bleiben und also eine größere Beweglichkeit behalten. Wir können annehmen, daß diese halbflüssigen Kolloidteilchen sich mit Wassermolekülen zu einer zellenartigen Membran anordnen, und also eine Mizelle bilden, die eine gewisse Form hat; weiter, daß diese Mizellen an gewissen Stellen zusammenhängen und eine größere Membran bilden, welche Membranen ein Maschenwerk oder Netz bilden. Die Mizellenmembranen halten mizellares Wasser gebunden; in dem Maschenwerke oder Netze der Mizellen ist das Wasser schwächer gebunden oder nur eingeschlossen. Über die Anordnung der Wasser- und Kolloidmoleküle zu einer Mizelle und über den Zusammenhang der Mizellen zu einem Maschenwerke oder Netze läßt sich nichts Näheres und Sicheres aussagen. Diese Dinge machen eben das Eigentümliche in der Natur der Kolloidkörper aus, die uns noch unbekannt ist und die der Natur der Substanzen in den organischen Zellen verwandt sein muß."

„Das Wasser," betont van Bemmelen noch einmal ausdrücklich aaO. S. 306, „ist nicht chemisch gebunden, sondern auf eigentümliche Weise absorbiert in den Interstitien des Kolloidalgebildes. In diesen Interstitien spielen sich alle Wirkungen ab."

II. In der zweiten Abhandlung, Zeitschrift für anorganische Chemie Bd. XVIII (1896), „Die Bildung der Gels und ihre Struktur" setzt van Bemmelen seine Untersuchungen fort, indem er dabei auch auf die inzwischen erschienenen, ein ähnliches Gebiet

umfassenden Arbeiten von Quincke, Bütschli und Krafft Rücksicht nimmt. Es sind folgende Stellen von besonderer Wichtigkeit auch für die photographischen Vorgänge.

S. 17. „Der kristallinische Zustand ist grundverschieden von dem amorphen. Bei dem letzteren besteht ein kontinuierlicher Übergang von gasförmig zu flüssig und fest, mit einer kontinuierlichen Änderung der Eigenschaften. Die amorphen Substanzen besitzen einen ganz andern Bau als die kristallinischen und also auch einen ganz andern Energiezustand. Die amorphen Substanzen nehmen jedoch auch verschiedene Formen an. Wenn sie sich erst als Tropfen ausscheiden, die allmählich fester werden, dann bilden sie oft Globulite. Dies beobachtet man bei Schwefel, bei der Bildung von $CaCO_3$, aus $CaCl_2$ und K_2CO_3, und in zahllosen andern Fällen. Bütschli beobachtete sie beim Eintrocknen der Lösungen von NH_4Cl, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Bleiacetat. Diese Globuliten können sich gruppieren, sie lagern sich entweder flächenhaft zusammen und bilden Schichten, oder sie ordnen sich reihenförmig an zu konzentrischen Kreisen, die Sphären bilden. Die Globuliten werden vielfach Sphärolithen oder Sphärokristalle genannt, obgleich sie noch nicht kristallinisch sind. Nun ist es merkwürdig, daß diese Globuliten unter Umständen den Übergang zur kristallinischen Struktur bilden können. Sie gehen dann in Kristalliten über und reihen sich an in geraden oder gebogenen oder mehrfach verzweigten Linien zu Kristallskeletten. Nach Bütschli verschmelzen dabei die feinen Globuliten. Aus diesen können also Kristallskelette oder Kristalle entstehen." Vergl. hierzu das folgende Kapitel, S. 40.

(S. 18.) „Eine andere Form der sich abscheidenden Substanz ist die, daß sie keine Tropfen bilden, sondern zusammenhängende Membranen. Diese Erscheinung ist makroskopisch aus der gewöhnlichen Schaumbildung bei Seifenwasser usw. bekannt. Ähnliche Schaumbildungen wurden eingehend von Quincke und Bütschli studiert. — Eine Grenze zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande (bei der Seifenschaumbildung) besteht nicht, wie man solches auch beim Eintrocknen einer Gummilösung beobachtet. Die Koagulation oder Abscheidung eines Gels aus einer Lösung kommt mir wie eine ähnliche Erscheinung vor: also eine Entmischung,

wobei nicht zwei sich gänzlich trennende Schichten entstehen, sondern:

1. Ein Gewebe einer Substanz, die einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Übergang zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande darstellt, und welche die eigentümliche Beschaffenheit besitzt, die kolloidal genannt wird;

2. Eine zwischen diesem Gewebe eingeschlossene Flüssigkeit.

Daß die kolloidale Abscheidung eine ganz allgemeine Erscheinung ist, wird wohl dadurch bewiesen, daß nicht allein die organischen Bestandteile der Pflanzen- und Tiergewebe, sondern die meisten, wenn nicht alle Substanzen sich in diesem Zustande aus verschiedenartigen Lösungen abscheiden können: Grundstoffe (S, Se, Ag, Au usw.), Oxyde, Sulfate, Karbonate, Phosphate, Borate, Oxalate, Ferrocyanüre usw. Die Abscheidung ist eine ganz allmähliche, wie sich das beim Koagulieren (z. B. von Kieselsäure, Zinnsäure, Schwefelarsen usw.) beobachten läßt."

III. Abhandlung über die Absorption. (Zeitschrift f. anorgan. Chemie, Bd. XVIII (1898), S. 98 u. f.): Handelt von den Hohlräumen, die bei der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 entstehen und dem Verluste des Absorptionsvermögens der Kolloide überhaupt (Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3) beim Erhitzen. Es wird der Nachweis geliefert, daß bei keiner Temperatur der Wassergehalt der Gele einer chemischen Formel entspricht.

Die IV. Abhandlung „die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°" dehnt diese Untersuchung weiter aus. (Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. XX (1899.)

„Je nach der Herstellung zeigt auch das Fe_2O_3-Hydrogel 1. aus verschiedenen kolloidalen wässerigen (Hydrosolen) von Fe_2O_3, entweder nach Graham oder nach Grimaux bereitet, 2. aus konzentrierten oder verdünnten wässrigen Lösungen von Ferrisalzen durch ein Alkali bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagen, verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften (Dichte, Löslichkeit usw.). Außerdem erleiden diese Gele Modifikationen mit der Zeit (van Bemmelens Untersuchungen des Einflusses der Zeit erstreckten sich auf 16 Jahre!), die Temperatur, wenn sie unter Wasser verbleiben, mit Wasser erhitzt werden usw. Bei diesen Modifikationen nimmt neben dem Absorptionsvermögen auch die Löslichkeit in Säuren ab." (S. 206.)

Vom Fe_2O_3 gibt es ein gelbes und ein braunrotes Gel, die Farbennuancen variieren bei jahrelanger Aufbewahrung erheblich, von orangerot bis ins karmoisinrote. (S. 205.) Van Bemmelen schließt aus seinen Beobachtungen, „daß in einer amorphen Substanz keine Ruhe herrscht."

Die V. Abhandlung van Bemmelens über die Absorption (Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. XXIII (1900) ist der Absorption von HCl und KCl aus wäfsriger Lösung durch kolloides Zinnoxyd gewidmet. In dei VI. Arbeit (Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. XXIII (1900) S. 321 u. f. finden sich wieder für uns besonders wertvolle Untersuchungen und Betrachtungen.

Den Absorptionen der Gele ähnlich sind die Absorptionserscheinungen bei porösen Substanzen wie Kohle, Kaolin usw. und die Verdichtungen von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche wie z. B. auf Glaspulver usw. Bei der Absorption wird eine große Wärme entwickelt. So hat Chappuis für ein Gramm Tierkohle und Wasser eine Wärmemenge von acht Kalorien gefunden, und Berthelot bestimmte, daß die Absorption von SO_2 oder NH_3 durch Kohle eine Wärme entwickelt, die größer ist als die Verdichtungswärme derselben zu einer Flüssigkeit bei derselben Temperatur. (S. 324.) Lagergren berechnet die absorbierende Oberfläche in 1 Gramm Tierkohle auf 4 M^2 [1]) und die Anzahl der Kohlekörnchen auf 1,4 Billionen. Im Solzustande befindliche Kolloide werden durch poröse Stoffe wie Kohle, Pflanzengewebe, in gewissen Fällen ganz absorbiert, z. B. As_2S_3 von Tierkohle. Solche Vorgänge spielen sich bei der Färberei ab, und bei der Gerberei absorbiert die Tierhaut die Gerbsäure, welche in Wasser sich in kolloidaler Lösung befindet; dadurch wird die Permeabilität der Haut aufgehoben und damit größtenteils ihr Absorptionsvermögen für Wasser. (S. 333.) — Als Absorptionsverbindungen zwischen Kolloiden sind nach van Bemmelens Ansicht auch die amorphen Komplexe zu betrachten, die oft bei Niederschlägen entstehen und denen man oft irrtümlicherweise chemische Formeln zugeschrieben hat, so z. B. Fe_2O_3 mit FeO, PbO_2 mit PbO, MnO_2 mit MnO usw.

---

[1]) Vergl. hierzu die Berechnung von Wolfg. Ostwald, s. oben S. 17.

„Die Absorption ist von dem physikalischen Bau der Gele außerordentlich abhängig; so ist auch die Absorption verschieden bei Zuckerkohle, Holzkohle und Tierkohle. So absorbiert das rote kolloidale MnO_2 Säuren und Salze stärker als das schwarze, das Hydrogel von Zinnsäure absorbiert stärker als das von Metazinnsäure.“ — Auch die Art des Lösungsmittels ist für die Absorption von Wichtigkeit. So wird Pikrinsäure, welche löslicher in Alkohol als in Wasser ist, in größerer Menge durch Seide aus wässriger als aus alkoholischer Lösung absorbiert.“

Wichtig ist auch der Satz (S. 342): „Doch scheint es, daß in vielen Fällen die Absorption sich hervortut als Vorläuferin der chemischen Verbindung.“

S. 370. „Der vollständige Verlust des Absorptionsvermögens tritt ein, wenn die Gele in einen so dichten Zustand kommen, daß alle Poren oder Hohlräume verschwinden, wenn sie durch Hitze in ihrer Struktur so weit modifiziert werden, daß sie in eine Substanz von viel größerer Dichte übergegangen sind oder wenn sie in den kristallinischen Zustand zu chemischen Hydraten übergehen.“

Außer in den zitierten Abhandlungen in der Zeitschrift für anorganische Chemie hat van Bemmelen noch eine Reihe von Arbeiten in dem Recueil des Travaux Chimiques des Pays bas 1888, S. 37 u. f. veröffentlicht, welche die Gelstruktur betreffen. Er hebt hier unter anderm hervor, daß die kolloiden Stoffe, die sich nicht als Gallerte, sondern in Flocken abscheiden, sich dadurch wahrscheinlich von den eigentlichen Gelen unterscheiden, daß ihre Agglomeration schon weiter fortgeschritten ist, und daß sie nicht so viel Wasser einschließen wie die eigentlichen Gele. Des weiteren findet sich auch schon in dieser älteren Publikation die Angabe, daß viele Kolloide nicht gekocht werden können, ohne ihre Absorptionsfähigkeit für Wasser und kristalloide Substanzen zu verlieren. (S. 50). Findet sich schon dieses Verhalten in vollem Maße bei den Silberhaloiden wieder, wie wir weiter unten sehen werden, so ist noch ganz besonders eine Erwähnung an derselben Stelle von großer Bedeutung für die photographischen Substanzen.

„Die Veränderungen in dem molekularen Aggregationszustande“,

schreibt van Bemmelen (l. c. S. 51), „sind mit einer Wärmeentbindung verknüpft. Berthelot hat das für das Hydrogel des Fe_2O_3 und andere gezeigt." Er verweist dann auf die thermochemischen Untersuchungen Berthelots über das Jodsilber. Berthelot fand, „daß das Jodsilber als amorpher Niederschlag in einer wenig beständigen Modifikation entsteht und nachträglich in einen stabileren amorphen Zustand übergeht. Wenn man nämlich Silbernitrat in Jodkalium (in Lösungen von je 1 Aequivalent in Gramm pro 2 L.) gießt, so werden nach 2 Minuten 26,9 Wärmeeinheiten frei, davon 21,1 schon nach der ersten halben Minute; der Rest von 5,7 Wärmeeinheiten entwickelt sich erst nach und nach. Gießt man Jodkalium in Silbernitrat, so werden schon nach einer halben Minute 26,9 Wärmeeinheiten frei." [1])

III. Die Arbeiten Bütschlis über die Strukturen kolloider Körper.

Schon Chevreul hatte 1821 darauf hingewiesen, daß zahlreiche quellbare Gewebe des Tierkörpers, z. B. auch Albumin in geronnenem Zustande, bei mikroskopischer Betrachtung eine Struktur erkennen lassen, daß aber bei der Austrocknung die Sichtbarkeit der Struktur erlischt. In einer Reihe von grundlegenden Arbeiten hat der Heidelberger Zoologe Bütschli [2]) den Beweis erbracht, daß für alle quellbaren Körper oder Kolloide ein äußerst feiner, schaum-

---

[1]) Hier ausführlicher zitiert nach Eders Handbuch d. Photogr., III. Teil, 5. Aufl., S. 17.

[2]) O Bütschli: „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung." Göttingen, Dietrichsche Verlagsbuchhandlung, 1896. — Ferner: „Untersuchungen über Strukturen, insbesondere über Strukturen nichtzelliger Erzeugnisse des Organismus und über ihre Beziehungen zu Strukturen, welche außerhalb des Organismus entstehen." Leipzig 1898, bei W. Engelmann.

artiger Bau charakteristisch ist. Bei geronnenem Eiweiß, wie auch bei Agar-Gallerte, fand Bütschli die Struktur mikroskopisch direkt sichtbar. Wird das Eiweiß aber getrocknet, so wird es gelblich und glasartig durchsichtig, und von dem früher sichtbaren Bau ist nichts mehr zu erkennen. Hieraus folgert Bütschli, daß durch die Eintrocknung eine Struktur unsichtbar wird, weil aus den die ganze Masse durchsetzenden Hohlräumchen die wässerige Flüssigkeit verdunstet und die Hohlräume sich zusammenfallend schließen. Bei Gelatinegallerte konnte der Forscher bei direkter mikroskopischer Betrachtung keine Struktur erkennen, er folgerte aber einen schaumig gerüstartigen Bau derselben schon aus der Tatsache, daß man aus der Gallerte mit verhältnismäßig geringen Druckkräften Quellungsflüssigkeit auspressen kann, ein Vorgang, den er bei Agar-Gallerte schon durch den Druck der Finger erreichte. Es gelang Bütschli jedoch auch, die Struktur der Gelatine sichtbar zu machen, indem er verschiedene Gerinnungsmittel auf erstarrte Gallerte wirken ließ. Dies gelang ihm besonders gut mit Alkohol, und zwar am besten, wenn er die mit absolutem Alkohol behandelte Gallerte im Wärmeschrank (bei 54° C.) trocknete. Hierbei wurde die Gelatine weiß und gashaltig und zeigte bei 3150facher Vergrößerung eine Wabenstruktur, deren Durchschnittsgröße 0,7 μ (1 μ = $^1/_{1000}$ mm) betrug. „Der geschilderte Versuch beweist, daß in wasserhaltiger Gelatine eine feine Schaumstruktur vorhanden sein kann, welche direkt nicht wahrzunehmen ist, weil die Lichtbrechungsunterschiede zwischen dem Inhalt und den Wabenwänden zu geringe sind, die jedoch deutlich hervortritt, wenn man diesen Unterschied in der Lichtbrechung durch Behandlung mit Alkohol erhöht. Denn die Wiederkehr der Struktur mit allen ihren Besonderheiten in Alkohol beweist zweifellos, daß es sich nicht um eine Neubildung handeln kann, sondern nur um das Deutlichwerden der früheren Struktur.“[1])

Jeder Photograph, der öfters in die Lage kommt, das Trocknen seiner Negative durch Alkohol und Wärme zu beschleunigen, dürfte bereits einmal die Beobachtung gemacht haben, daß Negative, wenn man sie nach dem Waschen 5—10 Minuten in Alkohol gelegt und alsdann noch zur raschen Trocknung in die Nähe eines Ofens ge-

---

[1]) Bütschli: „Über Strukturen usw.“ S. 173.

bracht hat, einen oft silberglänzenden, besonders von der Glasseite spiegelnden Belag zeigen. An den klaren Stellen des Negativs ist die Schicht dann entweder opalisierend oder kreideweiß, wie wenn lösliche Silbersalze durch den Alkohol niedergeschlagen wären, und an den Bildstellen zeigt das Negativ eine erheblich stärkere Deckung, als wenn man den Alkohol ohne Anwendung künstlicher Wärme verdunsten läßt.

Ich habe über diese Erscheinung in der photographischen Literatur keinerlei Angaben finden können, selbst aber in meinem Buche „Die Trockenplatte“[1]) bei dem Thema „das Trocknen der Negative“ geschrieben: „Ein besonders von der Glasseite der Platte nach dem Trocknen mit Alkohol sichtbarer silberglänzender Belag kann nur dann entstehen, wenn die Fixage und Auswaschung eine ungenügende war.“ Ich stellte diese Erklärung auf, da sie mir recht plausibel schien, wenn ich sie auch nicht durch entscheidende Versuche stützte. Nur die Tatsache, daß derartig rasch getrocknete Negative den „Silberschleier“ meistens in wenigen Augenblicken wieder verlieren, wenn man sie in Wasser taucht und dann freiwillig wieder trocknen läßt, schien mir dafür zu sprechen, daß wasserlösliche Salze durch den Alkohol ausgeschieden worden wären.

Erst das Studium der Arbeiten Bütschlis führte mich auf die genauere Nachprüfung jenes bekannten Phänomens, wobei sich zeigte, daß die anorganischen Bestandteile des Negativs mit der Entstehung jenes Silberschleiers gar nichts zu tun haben, sondern daß auch hier nichts weiter als das Bütschlische Experiment vorliegt.

In der Tat zeigen reine Gelatineschichten, wenn man sie nach gehöriger Quellung in Wasser 5—10 Minuten in Alkohol legt und dann in gehöriger Entfernung über den Bunsenbrenner oder in der Nähe eines Ofens rasch den Alkohol zur Verdunstung bringt, dasselbe Auftreten der silberglänzenden Opaleszenz, die bei stärkerer Erwärmung kreideweiß und undurchsichtig wird. Natürlich darf die Erhitzung nicht zu weit getrieben werden; das Auftreten jener Erscheinung hat mit einer chemischen Zersetzung der Gelatine

---

[1]) Lüppo-Cramer: „Die Trockenplatte. Ihre Eigenschaften und ihre Behandlung in der photographischen Praxis.“ Berlin 1903, bei Gustav Schmidt. S. 57.

nichts zu tun, was schon daraus hervorgeht, daß die weiße Trübung nicht nur durch Baden in Wasser, sondern auch langsam schon durch den bloßen Feuchtigkeitsgehalt der Luft völlig verloren geht, so daß die Gelatine ihre alte Klarheit wieder erhält.

Schon durch bloßes Schütteln von Olivenöl, das etwas Kaliumkarbonat enthielt, erhielt Bütschli[1]) ein Maschenwerk, das wabig gebaut war. Ein ähnliches Wabengerüst, das an der Grenze zwischen makroskopischer und mikroskopischer Sichtbarkeit stand, erzeugte der Forscher aus Schmierseife mit Benzol oder Xylol.

Ähnlich wie van Bemmelen und Quincke faßt Bütschli die Gelbildung als einen Entmischungsvorgang auf. „Indem das flüssige Gerinnungsmittel auf die gerinnbare Lösung wirkt, entsteht zunächst jedenfalls, wie dies ja auch die darauf besonders gerichteten Erfahrungen zeigen, eine sogenannte Niederschlagsmembran auf der Grenze der beiden Flüssigkeiten, d. h. eine ganz minimal dünne Schicht des gerinnbaren Körpers scheidet sich unter dem Einflusse des angrenzenden Gerinnungsmittels als festes Häutchen aus. Damit wird der direkten Vermischung der beiden Flüssigkeiten ein Hindernis bereitet und die weitere Vermischung geschieht daher relativ langsam auf diffusionellem Wege. Das Gerinnungsmittel, welches durch die Membran eindringt, ruft nun in der gerinnenden Substanz eine Entmischung hervor, indem es, dem Lösungsmittel sich beimischend, bewirkt, daß die frühere Lösung nicht mehr fortbestehen kann, sondern sich in zwei Lösungen scheidet, von welchen die eine (a) viel des Gerinnungsmittels und des Lösungsmittels, das sie der gerinnenden Lösung entzieht, sowie wenig des gerinnenden Körpers enthält, die andere (b) dagegen aus der Hauptmenge des gerinnenden Körpers und weniger seines Lösungsmittels sowie sehr wenig von dem Gerinnungsmittel besteht. Die Folge des Eindringens des Gerinnungsmittels ist daher die Ausscheidung zahlreicher kleiner Tröpfchen der ersterwähnten Lösung in der zweiten und damit die Entstehung eines feinen bis gröberen Schaumes, der durch die fortgesetzte Einwirkung des Gerinnungs-

[1]) Bütschli: „Über Strukturen usw.“ S. 42.

mittels schließlich ganz erstarrt oder erhärtet, indem das Gerinnungsmittel auch der zweiten Lösung, welche das Gerüstwerk des Schaumes bildet, schließlich das Lösungsmittel völlig entzieht und so die Wände zur Erstarrung bringt."

Es ist klar, daß die meist außerordentlich feine Struktur der Wabengebilde, die nach Bütschli eine ganz allgemeine Eigenschaft der Gele ist, nur bei sehr dünnen Schichten beobachtet werden kann. Indessen konnte ich auch bei Bromsilbergelatine-Negativen die Wabenstruktur deutlich erkennen, wofür das Mikrophotogramm in Fig. 3 als Erläuterung diene. Dasselbe wurde von dem anscheinend silberfreien Rande eines „glasklaren", durch Baden in Alkohol und darauffolgende Erwärmung bei etwa 60° kreideweiß gewordenen Negativs bei ungefähr 1000facher Vergrößerung hergestellt. Die vereinzelten ganz dunklen Partien des Bildes stellen die Partikel des chemischen Schleiers[1]) dar, die gleichmäßig verteilte Struktur läßt das infolge der Übereinanderschichtung der einzelnen Lagen allerdings etwas undeutliche Wabengebilde der Gelatine genügend erkennen und mit der Größe der reduzierten Silberkörner vergleichen. Es sei übrigens an dieser Stelle die Bemerkung eingeschaltet, daß die bei der gewöhnlichen Mikroskopie sichtbaren Strukturen der kolloiden Körper wohl nur den verhältnismäßig rohen Bau dieser Gebilde erkennen lassen und daß ihnen wahrscheinlich noch viel feinere Strukturelemente zugrunde liegen werden. In diesem Sinne sagt auch Zsigmondy:[2]) „In den Lösungen der Kolloide liegen viel einfachere Verhältnisse vor wie in den Gallerten und erst, wenn wir über die Kolloide selbst genügend Aufschluß bekommen haben, wird die Theorie sich erfolgreich mit den der direkten Beobachtung unzugänglichen feinsten Strukturen von Gallerten befassen können." Wie bei Gelatine studierte Bütschli die Gerinnung auch bei Gummi arabicum, bei sogenannter β-Gelatine, bei Kollodium, Eiweiß, löslicher Stärke, bei Kieselgallerte, Harzen, Agar und Traganth. Die den Photographen bekannte Eigenschaft des Kollodiums, beim Erstarren sehr dünnflüssiger Lösungen zuweilen direkt weiß zu werden,

---

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme". Halle a. S, 1907, Kap. III.

[2]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, Vorwort S. IV.

Tafel I.

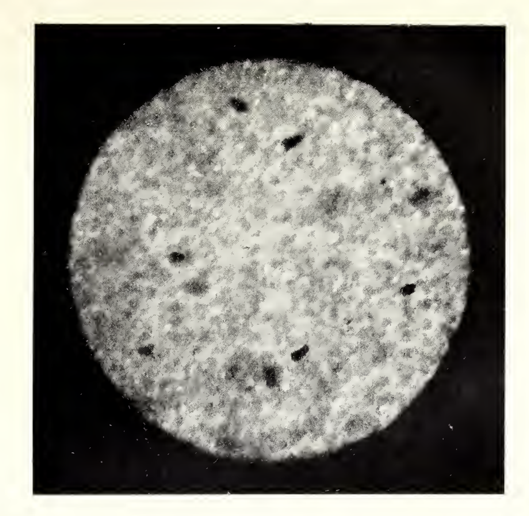


Fig. 3



Fig. 4



war nach Bütschli schon Flögel (1870) bekannt. Die schaumartige Struktur konnte Bütschli bei solchen Kollodiumschichten direkt erkennen. Er hält die Waben des Kollodiums, wenn sie durch Opalisierung sichtbar werden, für lufthaltig; der durchschnittliche Durchmesser der Waben ist 0,8 μ, die Dicke der Wabenwände jedenfalls nicht mehr als 0,2 μ.

Die wabenartige Struktur wurde von Bütschli auch bei der Zellulose, der Baumwoll- und Leinenfaser, den Holundermarkzellen, den hyalinen Rippenknorpeln des Kalbes, den Chitinpanzern u. a. m. studiert und in zahlreichen schönen Mikrophotogrammen in einem besonderen, dem zitierten Buch „Über Strukturen“ beigegebenen Atlas vorgelegt.

Für die Auffassung Bütschlis von dem Bau quellbarer Körper und den Bedingungen der Quellbarkeit ist besonders das fünfte Kapitel des Buches „Bau quellb. Körper usw.“ von Bedeutung, dem ich einiges wörtlich entnehme. Bei seinen Untersuchungen über Ölseifenschäume von mikroskopisch feiner Struktur war es Bütschli gelungen, nachzuweisen, „daß derartig gebaute flüssige Körper sich wie quellbare verhalten, da es möglich ist, ihre kleinen, von wäßriger Lösung erfüllten Wabenräume auf osmotischem Wege zu vergrößern und zu verkleinern, d. h. daß man sie in geeigneten Flüssigkeiten unter Aufnahme von Wasser anschwellen und in umgekehrter Weise durch Wasserentziehung zusammenschrumpfen lassen kann. Der Entstehungsprozeß solcher Schäume aus seifenhaltigem Öl, der sich als ein sogenannter Entmischungsvorgang vollzieht, verläuft ja auch unter bedeutender Volumvergrößerung, also mit den Erscheinungen einer Aufquellung. — Schon diese Erfahrungen mußten es nahe legen, zu erwägen, ob nicht auch für die Quellbarkeit überhaupt ähnliche Bedingungen maßgebend seien, was um so wahrscheinlicher war, als eine Reihe von Beobachtungen vorlagen, welche für eine analoge feine Struktur der quellbaren Körper sprachen.“

„Die Ansichten über die besonderen Eigentümlichkeiten der quellbaren Körper, denen sie, im Gegensatz zu den nichtquellbaren, ihre charakteristischen Eigenschaften verdanken, und damit auch die Erklärungsversuche des Quellungsvorganges überhaupt, waren bis jetzt wesentlich zweierlei Art. Einerseits vermutete man, daß diese

Erscheinung durch eigenartige feinste Strukturverhältnisse verursacht werde, nämlich dadurch, daß die Substanz des quellbaren Körpers nicht homogen, sondern von einem System feinster, im trocknen Zustande mit Luft erfüllter Lückenräume durchsetzt sei, von Poren oder Porenkanälchen, deren Erfüllung und gleichzeitige Erweiterung durch die eindringende Quellungsflüssigkeit die Volumvergrößerung hervorrufe. Bis zum Auftreten Nägelis scheint diese Ansicht wohl allgemein verbreitet gewesen zu sein. Wir begegnen wenigstens überall der Vorstellung, daß die quellbaren Körper porös seien und daß ihre Flüssigkeitsaufnahme auf dieser Eigenschaft beruhe; sei es, daß die Flüssigkeitsaufnahme nur als eine Kapillaritätserscheinung, d. h. als ein Eindringen in die Poren und Porenkanäle durch Kapillaranziehung erklärt wurde, sei es, daß dazu noch besondere Anziehungskräfte zwischen der Flüssigkeit und den Molekülen der quellbaren Substanzen, die man sich ähnlich der chemischen Anziehung der Affinität dachte, ins Spiel kämen. Von Vertretern dieser Anschauung möchte ich hier nur Chevreul (1821), Liebig (1848) und Ludwig (1849) anführen, die sich von den besonderen Eigenschaften der quellbaren Körper durch eigene Untersuchungen zu unterrichten suchten."

„Die Vorstellung, welche man sich auf dieser Grundlage von den besonderen Strukturverhältnissen der fraglichen Substanzen bildete, war demnach im allgemeinen die eines äußerst feinen schwammigen Gerüstes, in dessen Lückenräume die Quellungsflüssigkeit eindringe. Durch eine solche Vorstellung wurden also die quellbaren Körper einer Reihe anderweitiger Substanzen an die Seite gesetzt, wie Sand, Sandstein, Ton, poröser Gips, Bimsstein, amorphe Kieselsäure und zahlreiche andere, bei welchen unter geeigneten Bedingungen gleichfalls eine Flüssigkeitsaufnahme und -abgabe nachweisbar ist, und für welche gleichzeitig, wenigstens in einer Anzahl Fälle, sicher gezeigt werden kann, daß diese Eigenschaft auf poröser Beschaffenheit beruht, nämlich auf dem Umstand, daß die Substanzen aus lose zusammengelagerten kleinen Fragmenten oder durch Zusammenbacken solcher Fragmente, unter Erhaltung eines Systems feiner Lückenräume zwischen ihnen, entstanden sind. — Eine scharfe Scheidung dieser beiden Arten flüssigkeitsaufnehmender Körper finden wir schon bei Nägeli (1858);

auch Fick (1866) betont ihre Verschiedenheit. Letzterer hält zwei Arten der Imbibition scharf auseinander, nämlich

1. die kapillare oder die der porösen Körper, wie sie der Badeschwamm[1]) und poröser Ton, ohne Volumzunahme und mit Austritt von Luft, zeigen, und

2. die eigentliche Quellung, bei welcher keine Luft aus dem quellbaren Körper austrete und das Volum zunehme." — — — „Wenn nun fernerhin berücksichtigt wird, daß in den eigentlichen quellbaren Körpern, selbst mit den stärksten Vergrößerungen, keine poröse Struktur zu erkennen war, so ist es erklärlich, daß sich die Ansicht von einer tieferen, prinzipiellen Verschiedenheit der beiderlei flüssigkeitsaufnehmenden Körper allmählich ausbildete."

Für Bütschlis Auffassung der quellbaren Körper sind außer dem Nachweis der direkt mikroskopisch sichtbaren Struktur vor allem auch die Auspressungsvorgänge von Bedeutung. Bütschli[2]) schreibt darüber:

„Aus kapillaren Hohlräumchen von 0,1 μ Weite Flüssigkeit herauszupressen, erforderte zweifellos einen sehr starken Druck, da z. B. nach Nägelis Untersuchungen (1866) der konkave Meniskus schon in einer gläsernen Kapillarröhre von 8 μ Durchmesser einem Druck von 290 mm Quecksilber das Gleichgewicht hält. Diesem steht jedoch gegenüber, daß nach unseren Erfahrungen schon bei verhältnismäßig sehr geringem Druck aus einer Gelatinegallerte in der Tonzelle Wasser ausgepreßt wird; bei 5 Proz. Gallerte begann der Wasseraustritt schon bei 100 mm Hg-Druck, also bei einem Druck, der weit unter dem für die 8 μ weite Kapillarröhre liegt." Wenn demnach auch ein großer Teil des Wassers aus den Gallerten relativ leicht auspreßbar ist und also nur lose gebunden ist, so ist ein anderer Teil hingegen sehr fest gebunden. „Daß eine große Verwandtschaft zwischen quellenden Substanzen und der Quellungsflüssigkeit besteht, haben schon Liebig (1848) und Ludwig (1849) für tierische quellbare Gewebe wie Blase u. dergl. hervor-

[1]) Wie schon Nägeli richtig hervorhob, gehört der Badeschwamm zu den beiden Kategorien, da sein Gerüst aus einer quellbaren Substanz besteht. (Anm. bei Bütschli.)

[2]) „Bau quellb. Körper", S. 35.

gehoben. So betont Ludwig die außerordentliche Hygroskopie der trocknen tierischen Membranen, die sogar kristallisiertem Chlorkalzium und englischer Schwefelsäure Wasser entziehen und führt in dieser Hinsicht weiter den interessanten Versuch an, daß man durch Eintauchen einer trocknen Membran in gesättigte Kochsalzlösung einen Teil des NaCl zum Auskristallisieren bringen kann. Diese Tatsachen, die sich wohl durch geeignete weitere Versuche noch erweitern und fester gestalten ließen, beweisen doch wohl sicher eine Verwandtschaft im Sinne der chemischen oder wenigstens derjenigen, die sich bei Lösungsvorgängen zeigt." — — „Außer der Vermutung, daß die Aufnahme der Quellungsflüssigkeit in die quellbare Substanz selbst einer chemischen Verbindung nach Art der Hydratbildung vergleichbar sei, ließe sich auch die Ansicht vertreten, daß die Aufnahme einer Lösung zu vergleichen sei. Ich möchte dies namentlich aus dem besonderen Verhalten der Lösungen jener Substanzen schließen, die sich durch Quellbarkeit auszeichnen. Werden solche Lösungen, also z. B. die von Gummi, löslicher Gelatine, Eiweiß u. a., eingetrocknet, so wird bekanntlich die Lösung immer dicker und zäher, bis sie schließlich in den festen Zustand übergeht; und selbst dann ist das Wasser nur teilweise entwichen, denn es bedarf anhaltender Trocknung bei höherer Temperatur, um es völlig zu vertreiben. Man bemerkt bei dieser Eintrocknung auch nicht, wie bei der von Lösungen anderer, speziell kristallinischer Körper, die Ausscheidung fester Partikel; die eintrocknende Lösung trübt sich nicht, sondern geht ohne jede Trübung aus dem flüssigen in den festen Zustand über. Ob dieses Verhalten, welches darauf hinweist, daß beim Eintrocknen der Lösung die gelöste Substanz sich in fester Form ausscheidet, darauf beruht, daß hier ein solcher Sättigungspunkt nicht existiert, sondern die Lösung der festen Substanz sozusagen allmählich in eine des Lösungsmittels in der festen Substanz übergeht, oder ob sich diese Erscheinung eventuell dadurch erklärt, daß sich aus den Lösungen dieser Substanzen nach Erreichung des Sättigungspunktes die gelöste Substanz in Form kleinster globulitischer Gebilde abscheidet, welche ihrer Kleinheit wegen keine Trübung hervorrufen, suche ich hier nicht zu entscheiden. Jedenfalls dürfte aber die Besonderheit der Lösungen dieser Substanzen auch die von uns vorausgesetzte

Aufnahmefähigkeit für das Lösungsmittel wahrscheinlicher zu machen imstande sein."

Bütschli schließt sich in der Hauptsache der schon von Chevreul ausgesprochenen Ansicht an, daß bei den organischen Kolloidsubstanzen das Wasser in zweierlei Form gebunden ist, „ein Teil sei sicher durch Affinität festgehalten, dies gehe bestimmt daraus hervor, daß alle diese Stoffe hygroskopisch seien. Ein anderer Teil des Wassers dagegen werde durch Kohäsion zurückgehalten, wobei er auf die Verhältnisse des Badeschwammes hinweist."[1])

Ähnliche Anschauungen hatten, wie Bütschli ausführt, auch schon Liebig und Ludwig. Ludwig meint, „über die Art der Verwandtschaft der tierischen Membran zu Wasser werde uns die Chemie aufklären, wenn sie sich aus ihrem theoretischen Elend erholt habe."

Wie man sieht, führen die ganz unabhängigen Arbeiten Bütschlis über die organischen Kolloide auf wesentlich anderem Wege zu demselben Resultate, wie die Arbeiten van Bemmelens, und das „theoretische Elend der Chemie" würde durch den Begriff der Absorption, den die Kolloidchemie seit van Bemmelen und Bütschli stetig mehr ausbaut, wenigstens zum Teil behoben sein.

Für die Beurteilung der photographischen Vorgänge sind einige Versuche von Ludwig, die Bütschli[2]) mit ähnlichem Ergebnis wiederholte, von besonderem Interesse. Ludwig wies nach, daß trockne, in Salzlösungen gequollene Membranen stets Salz und Wasser in einem Verhältnis aufnehmen, das einer bedeutend minderprozentigen Lösung entspricht; also relativ mehr Wasser als Salz aufgenommen wird. Bütschli erhielt folgendes Resultat:

Angewendet ein bei 120° getrockneter Gelatinestreif .	0,0736 g
Derselbe 36 Stunden in 26,8 proz. NaCl + Lösung gequollen	0,2585 „
Der Streif hat daher aufgenommen NaCl Wasser . .	0,1849 g
Der Streif nach Trocknung bei 110°	0,0979 „
Er enthält daher NaCl	0,0243 „

[1]) Chevreul nach Bütschli aaO. S. 41.

[2]) „Bau quellb. Körper", S. 42.

Seine Zusammensetzung im gequollenen Zustande war also:

Gelatine = 0,0736 = 28,5 Proz.
Wasser = 0,1606 = 62,1 „
NaCl = 0,0243 = 9,4 „

Das aufgenommene NaCl entspräche einer Lösung von nur 13,4 Proz., während die zur Quellung verwendete Lösung 26,8 Proz. enthielt.

Eingehende Studien in ähnlicher Richtung hat R. Ed. Liesegang in seinem interessanten Buche „Chemische Reaktionen in Gallerten“ (Düsseldorf 1898) angestellt, auf die hier nur verwiesen sei.

Auf S. 43 seines Buches liefert Bütschli eine Betrachtung derjenigen Körper, welche sich in gequollenem Zustande beim Erwärmen verflüssigen, wie Gelatine, Agar u. dergl. Nach seiner Vorstellung muß dies darauf beruhen, „daß die wasserhaltige Substanz der Wabenwände bei gewisser Temperatur schmilzt und in dem geschmolzenen Zustande mit Wasser vollständig mischbar ist. Auf diesem Wege entsteht dann bei höherer Temperatur eine völlig flüssige Substanz. Wird diese wieder abgekühlt, so tritt in einem gewissen Zeitpunkt wieder eine Entmischung ein; es sondern sich von einander zwei Lösungen, von welchen die eine aus viel Wasser und wenig Gelatine, die zweite aus viel Gelatine und wenig Wasser besteht. Die letztere erstarrt hierauf, während die erstere flüssig bleibt; auf diese Weise bildet sich das feste Gerüst aus, welches den flüssig gebliebenen Teil in seine Wabenräume einschließt. Es scheint mir sehr wohl möglich, daß dieser Entmischungsvorgang, welcher sonst gewöhnlich nur bei gleichzeitiger Gegenwart dreier Substanzen beobachtet wird, noch dadurch unterstützt oder erklärlicher wird, wenn wir die Möglichkeit zugeben, daß die betreffenden Substanzen bei verschiedener Temperatur verschiedene Hydratzustände von differenter Löslichkeit haben, wie dies ja für gewisse anorganische Salze, insbesondere das schwefelsaure Natron, sicher erwiesen ist. Dann ließe sich also annehmen, daß die Gelatine bei höherer Temperatur ein Hydrat bildet, das in Wasser beliebig löslich ist und daß sich bei der Abkühlung, unter Rückbildung der Hauptmenge der Gelatine in das ursprüngliche Hydrat, das nur eine beschränkte Misch-

barkeit mit Wasser besitzt, der oben geschilderte Entmischungsvorgang vollzieht, der zum wabigen Bau der Gallerte führt. Einen ähnlichen Vorgang müssen wir ja wohl bei dem Gerinnungsprozeß der Lösungen vieler kolloidaler Körper annehmen, wie Eiweiß, Kieselsäure und der großen Zahl sogen. kolloidaler Lösungen verschiedener Verbindungen." — Auch hier geben die Betrachtungen Bütschlis wieder den Übergang zu den vorher geschilderten Arbeiten van Bemmelens.

Eine Reihe von Versuchen zeigte Bütschli, daß die aus den Gallerten von Agar und Gelatine ausgepreßte Quellflüssigkeit stets etwas von dem quellbaren Körper gelöst enthielt, und der Forscher stützte seinen hieraus gezogenen Schluß, daß eine teilweise Lösung der quellbaren Substanz bei dem Quellungsvorgange mitwirke, noch durch die Erfahrung, daß die Quellung, soweit bekannt, nur in solchen Flüssigkeiten stattfindet, welche wenigstens etwas lösend wirken.

„Stärke, Gummiarten, Eiweiß, Agar usw., für welche im allgemeinen Wasser das Lösungsmittel ist, quellen darin auch, dagegen nicht in Alkohol und anderen Flüssigkeiten, die sich spezifisch nichtlösend gegenüber ihnen verhalten, obgleich es ja, wie wir oben S. 30 gesehen haben, unter gewissen Bedingungen leicht ist, sie mit diesen Flüssigkeiten zu imbibieren. Harze, Kautschuk, Guttapercha dagegen zeigen sich gegenüber Wasser ganz indifferent, in Alkohol und anderen schwach lösenden Flüssigkeiten dagegen quellen sie. — Nur die Zellulose scheint dieser Auffassung zu widersprechen, da von ihrer Löslichkeit in Wasser nicht eigentlich die Rede sein kann, obgleich sie ja auch leicht in Modifikationen oder Abänderungen übergeht, die in Wasser löslich sind.[1]) — Im all-

---

[1]) Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, daß auch Zelluloid sich in Wasser etwas ausdehnt und beim Trocknen wieder zusammenzieht. Diese Erscheinung ist den Praktikern der Kinematographie, die bekanntlich mit sehr langen Filmbändern zu tun haben, geläufig. Wie mir Herr Guido Seeber freundlichst mitteilt, dehnt sich z. B. ein 10 m langes Filmband während der Verarbeitung in den verschiedenen Bädern um durchschnittlich 5 ccm d. h. um 0,05 Proz. und geht durch den Eintrocknungsprozeß meistens wieder auf die ursprüngliche Längenausdehnung zurück. Es fragt sich, ob man hieraus auf eine eigentliche Quellung des Zelluloids schließen darf. Dafür, daß wäßrige Flüssigkeiten noch in die innere Struktur einer Kollodium-

gemeinen ist aber auch die Quellungsfähigkeit der gewöhnlichen Zellulose in Wasser nicht groß; stark quillt sie erst in Flüssigkeiten, denen ein gewisses Lösungsvermögen für Zellulose zukommt, wie Kupferoxyd-Ammoniak, Säuren und Alkalien." („Bau quellb. Körper", S. 46.)

Schon in dem Referate über die Arbeiten van Bemmelens (S. 24) wurde eine andere Reihe von Untersuchungen Bütschlis über Sphaerokristalle besprochen. Während die oben ausführlich wiedergegebenen Arbeiten Bütschlis sich in der Hauptsache auf die organischen Kolloide beziehen, die als „Bindemittel" der photographischen Emulsionen von Bedeutung sind, lassen die Studien Bütschlis über Sphärokristalle möglicherweise die Anwendung auf das gereifte Bromsilber vieler photographischer Platten zu.

Beim Eintrocknen der Lösungen von Inulin, phosphorsaurem Natron, essigsaurem Blei, Permanganat, Chlorammonium, Bichromat und kohlensaurem Kalk erhielt Bütschli unter gewissen Bedingungen eine Anordnung der Lamellen zu Polygonalkörpern. Die auf diese Weise entstehenden Sphärokristalle sind nicht eigentlich kristallinisch, können aber unter Umständen den Übergang zur kristallinischen Struktur bilden.

Es ist interessant, daß auch auf die Bildung der Sphärokristalle die Gegenwart organischer Kolloide einen Einfluß ausübt. A. Hansen[1]) hat nach dem Vorgange von P. Harting die Bildung der Sphärokristalle aus Kalksalzen mit kohlensauren oder phosphorsauren Alkalien bei Gegenwart von Leim und Eiweiß untersucht und hält diese schleimigen, die Kristallisation hindernden Medien nötig für die Bildung der Sphärokristalle.[2]) —

---

oder Zelluloidschicht eindringen können, scheint mir auch die bekannte Tatsache zu sprechen, daß man Sprödigkeit und Neigung zum Rollen bei derartigen Films dadurch bekämpfen kann, daß man nach der Verarbeitung in den photographischen Bädern noch ein Bad von verdünnter wäßriger Glyzerinlösung einschaltet.

[1]) Nach Quincke, Ann. d. Physik; 4. Folge, Bd. 7, 1902, S. 646.

[2]) Möglicherweise handelt es sich in den photographischen Emulsionen oft auch um die sogen. flüssigen Kristalle. Ist doch das Jodsilber derjenige Körper, an dem Otto Lehmann zuerst den Begriff der „fließenden Kristalle" entwickelte. (Siehe Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Substanzen", Stuttgart 1908, S. 2.)

Quincke[1]) selbst erhielt auch Bromsilber in teilweise kristallinischer Form, indem er auf folgende Weise vorging:

„Zwei Glasröhrchen von 8×0,7 mm mit $^1/_{10}$ Normallösung von Silbernitrat, die 48 Proz. β-Leim enthielt, und ein einseitig zugeschmolzener langer Glasfaden von 50×0,7 mm mit 7,8 Proz. Ammoniak wurden auf einem Objektträger unter ein 36 mm langes Deckglas gelegt, $^1/_{10}$ Normallösung von Bromkalium unter das Deckglas gebracht und der Objektträger unter einer Blechkappe vor Licht und Verdunstung geschützt. Es entstanden Teilchen von AgBr-Leim, die allmählich in dem Glasfaden aufwärts wanderten und braune Kristallnadeln und kleine Körnchen mit Brownscher Molekularbewegung bildeten. Nach drei Stunden lagen die Kristalle auf einer Strecke von 2 mm in der Nähe der Mündung; daneben, 3 mm weiter aufwärts, eine Körnchenschicht. Nach 24 Stunden lag im untern Teil des Glasfadens bis 25 mm von seiner Mündung eine große Menge brauner, sehr schwach doppelbrechender Kristallnadeln von 0,025×0,005 mm, zum Teil mit gut ausgebildeten Endflächen und optischer Axe normal zur Längsrichtung. Wegen der Kleinheit der Kristalle war das Kristallsystem nicht zu bestimmen.“ Vergl. hierzu S. 70.

---

[1]) Ann. d. Physik; 4. Folge, Bd. 11, 1903, S. 1105.



B. Spezielle Anwendung der Kolloidchemie auf photographische Fragen.



IV. Das kolloide Silber.

Die Geschichte des kolloiden Silbers bietet eine interessante Parallele zur Geschichte des latenten photographischen Bildes. In beiden Fragen suchte man neue Erscheinungen, die vom Silber selbst unbekannt waren, zunächst durch die Annahme eines hypothetischen Silberoxyduls und seiner Verbindungen zu erklären. So beobachtete bereits Wöhler 1839, daß bei der Reduktion von honigsteinsaurem sowie auch von zitronensaurem Silber im Wasserstoffstrome bei 100° die Salze sich dunkel färbten und sich dann in Wasser mit dunkler Farbe lösten. Wöhler hielt die betreffenden Salze für Silberoxydulverbindungen. Auch von Bibra nahm die Existenz von Silberoxydulsalzen an. Wilh. Muthmann und Spencer Newbury kontrollierten diese Angaben und fanden, daß bei jenen Reduktionen kein einheitlicher Körper zu erhalten sei; beide erklärten die von Wöhler für zitronensaures Silberoxydul gehaltene Flüssigkeit für in Wasser fein verteiltes Silber. 1887 veröffentlichte auch von der Pfordten eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von Silberoxydulsalzen. Er beobachtete, daß bei der Reduktion von Silbernitrat durch eine alkalische Tartratlösung oder auch von ammoniakalischer Silberlösung mit phosphoriger Säure ein schwarzer Niederschlag entstand, der sich nicht auswaschen ließ, sondern teilweise durchs Filter ging und sich sehr leicht veränderte.

In das Jahr 1889 fallen die klassischen Untersuchungen des Amerikaners M. Carey Lea über die „allotropischen Formen des Silbers“. Die Untersuchungen Carey Leas sind von so grundlegender Bedeutung für die Kolloidchemie im allgemeinen, wie be-

sonders für die photographischen Phänomene, daß ich ursprünglich die Absicht hatte, jene wertvollen Abhandlungen in extenso diesem Bande einzuverleiben. Auf Anraten des Verlages habe ich jedoch die sowohl in den englischen Originalen wie in deutscher Übersetzung ziemlich schwer zugänglichen Arbeiten jenes ausgezeichneten Forschers in einem besonderen Bande [1]) unter Beifügung von Erläuterungen und Ergänzungen erscheinen lassen. In dem vorliegenden Buche kann daher verhältnismäßig kurz auf die Arbeiten Carey Leas eingegangen werden.

Carey Lea unterscheidet verschiedenen Formen seines „löslichen allotropischen Silbers“, die er folgendermaßen klassifiziert:

A. Löslich, tief rote Lösung, matt Lila, blau oder grün, wenn feucht; brillant metallisch blaugrün, wenn trocken.

B. Unlöslich, von A abgeleitet, tief dunkelbraun, wenn feucht; ähnlich wie A, wenn trocken.

C. Goldsilber; dunkelbraun, wenn feucht; genau wie Gold in glänzenden Klumpen, wenn trocken. Von dieser Form gibt es eine kupferfarbige, in Wasser unlösliche Varietät, der keine besondere lösliche zu entsprechen scheint.

Die Form A erhält Lea durch Reduktion von Silbernitrat mit alkalischer Ferrozitratlösung in möglichst großer Konzentration. Er reduziert 200 ccm einer 10proz. Silbernitratlösung mit folgender Mischung:

200 ccm einer 30proz. Lösung von Eisenvitriol,
280 ccm einer 40proz. Lösung von neutralem zitronensauren Natron,
50 ccm einer 10proz. Ätznatronlösung.

Es entsteht ein lila gefärbter Niederschlag, der durch Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und darauffolgende Filtration zunächst von der Hauptmenge der Salze befreit werden kann. Der Niederschlag löst sich in Wasser zu einem schönen rotgefärbten Hydrosol, welches aber natürlich noch durch erhebliche Mengen von Eisensalzen verunreinigt ist. Diese Salze entfernt man durch mehr-

---

[1]) „Kolloides Silber und die Photohaloide“ von Carey Lea. In deutscher Übersetzung mit Anmerkungen neu herausgegeben von Dr. Lüppo-Cramer, Dresden 1908, Verlag von Theodor Steinkopff.

maliges Auflösen des festen Hydrosols in möglichst wenig Wasser, und jedesmalige Wiederfällung mit Ammonium-Nitrat oder anderen Ammonsalzen, bis kein Eisen mehr in Lösung tritt. Zum Zweck der Analyse entfernte Lea das Ammonsalz durch Waschen mit Alkohol und wies so in der bei 100^0 getrockneten Substanz einen Silbergehalt von über 97 Proz. nach. Der Rest, bestehend aus Eisenoxyd und Zitronensäure, wahrscheinlich in Form von Ferrizitrat, erwies sich als unauswaschbar.

B. Als B-Form bezeichnet Carey Lea das durch Elektrolyte niedergeschlagene Gel der A-Form. Neutrale Salze können das Silber sowohl in löslicher als in unlöslicher Form niederschlagen („festes Hydrosol“ bezw. „Hydrogel“). Alkali-Sulfate, Nitrate und Zitrate fällen das wiederlösliche feste Hydrosol; die Sulfate von Magnesium, Eisen und Nickel, ferner Kaliumbichromat, Ferrocyankalium, selbst Silbernitrat und andere Salze schlagen eine vollkommen unlösliche Form nieder. Die unlöslichen Formen des kolloiden Silbers konnte Lea durch verschiedene Agenzien wieder in lösliche zurückführen, also „peptisieren“, z. B. durch Borax, Ammoniak und Sulfate. Die zum Peptisieren benutzten Lösungen müssen sehr verdünnt sein, „sonst löst sich das Silber, obwohl dadurch für reines Wasser löslich gemacht, nicht darin; eine eigentümliche Verwicklung der Wirkung. Gießt man daher eine mäßig starke Lösung der genannten Stoffe über das Silbergel, so bleibt es ungelöst; dekantiert man nun aber die Flüssigkeit und gießt reines Wasser auf, so geht die Lösung sogleich vor sich.“

Als C-Form oder „goldgelbes und kupferfarbiges Silber“ bezeichnet Lea eine weitere Variante des kolloiden Silbers, die er durch Reduktion von Silbersalzen mit Ferrotartrat in verhältnismäßig verdünnter Lösung erhielt.

Lösung I:

200 ccm einer 10proz. Silbernitratlösung,
200 ccm einer 20proz. Lösung von Rochellesalz,
800 ccm destilliertes Wasser.

Lösung II:

107 ccm einer 30proz. Lösung von Eisenvitriol,
200 ccm einer 20proz. Lösung von Rochellesalz,
800 ccm destilliertes Wasser.

Lösung II, die erst unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt werden darf, wird unter stetem Rühren in Lösung I gegossen. Es fällt ein zuerst rotglitzerndes, dann schwarz werdendes Pulver aus, das nach dem Waschen und Trocknen auf Glas oder Papier Goldglanz oder Kupferglanz annimmt. Auch dieses Präparat zeigte bei der Analyse einen Silbergehalt von 97 bis 98 Proz.

Bei all den beschriebenen Formen des kolloiden Silbers beobachtete Carey Lea eine Lichtempfindlichkeit. A und B erhalten durch einige Stunden Sonnenbelichtung einen bräunlichen Ton. Bei der C-Modifikation wechselte die Farbe bei der Belichtung von Rotgold zu Gelbgold; der belichtete Teil behält seinen vollen metallischen Glanz, und beweist dadurch nach Lea, daß die Farbe auf der molekularen Anordnung beruht, und daß diese bei den allotropischen Formen des Silbers sich durch verschiedene Einflüsse sehr leicht verändert.

Interessant ist von den übrigen durch Lea dargestellten Formen des kolloiden Silbers noch eine, welche offenbar dem Cassiusschen Goldpurpur verwandt ist.[1]) Er reduziert nämlich Silbertartrat mit salpetersaurem Zinnoxydul und erhält eine stahlblaue Substanz, deren Silbergehalt zwischen 83 und 85 Proz. und deren Zinngehalt etwa 13 Proz., als SnO_2 berechnet, betrug. Lea bemerkt, daß sich keine annehmbare Formel hieraus berechnen läßt, und daß Zinn zweifellos nur als Verunreinigung vorhanden sei.

Eine weitere sehr beständige Form des kolloiden Silbers, welche auch für orientierende Laboratoriums-Versuche am leichtesten und raschesten hergestellt werden kann, und die wegen ihres Gehaltes an Dextrin als eines „Schutzkolloides" sich durch außerordentliche Beständigkeit auszeichnet, erhielt Lea durch Reduktion von Silbernitrat mit einer stark alkalischen Dextrinlösung. Er löst in 2 Liter Wasser 40 g Ätznatron und 40 g Dextrin und gibt dazu eine Lösung von 28 g Silbernitrat. Es tritt nur vorübergehend eine Trübung durch das ausgeschiedene Silberoxyd ein, welches aber sehr rasch zu einem klaren, braunrot gefärbten Silberhydrosol reduziert wird. An dem auf die eben beschriebene

---

[1]) Später hat Lottermoser (Anorgan. Kolloide S. 53) den „Silberpurpur" genauer beschrieben.

Weise hergestellten kolloiden Silber beobachtete Lea die außerordentlich starke Neigung, fremde Substanzen unauswaschbar zu adsorbieren. Bei einem durch Natriumphosphat aus dem Dextrin-Silberhydrosol gefällten Gel fand Lea, daß 8 bis 10 Proz. organischer Substanz durch heißes destilliertes Wasser, welches er mit einer Filterpumpe 100 Stunden lang durchpreßte, nicht entfernt werden konnte.

Wegen ihrer Verwandtschaft zu den in der Photographie verwendeten Silberreduktions-Methoden mag hier endlich noch eine Darstellungsform des kolloiden Silbers mittelst alkalischer Tanninlösung erwähnt werden. 24 g Soda werden in 1200 ccm Wasser gelöst. Man stellt dann eine 4proz. Lösung von Tannin her, filtriert dieselbe und setzt hiervon 72 ccm zur Sodalösung. 24 g Silbernitrat, gelöst in wenig Wasser, werden dann langsam zugesetzt, wobei nach jedem Zusatze sofortige Lösung erfolgt.

In betreff der zahlreichen, wichtigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche Carey Lea an den verschiedenen Formen seiner Silbersole und Gele studierte, muß hier auf das Original beziehungsweise die erwähnte Neuausgabe verwiesen werden.

Nach Lea haben sich noch zahlreiche Forscher mit dem kolloiden Silber beschäftigt, sowohl was neue Methoden zur Darstellung, als auch was die Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften desselben anlangt. Hier sind in erster Reihe zu nennen: Prange, E. A. Schneider, Lottermoser, Paal und Bredig. Besonders des letzteren Methode ist außerordentlich interessant. Bredig hat zahlreiche Metalle (Pt, Au, Pd, Ag, Cd usw.) durch direkte Zerstäubung der Metalle im elektrischen Lichtbogen unter Wasser als kolloide Lösungen erhalten. Er wandte die auf diese Weise erhaltenen Hydrosole zu einer bedeutsamen kontaktchemischen Untersuchung[1]) an, die einen auffallenden Parallelismus der anorganischen kolloiden Lösungen („anorganischen Fermente") zu den organischen Fermenten und Enzymen aufdeckte. Als ganz besonders interessant sei hier von den Ergebnissen Bredigs hervorgehoben, daß in vielen Fällen dieselben Stoffe, welche als heftige Blutgifte bekannt sind und

[1]) Bredig, „Anorganische Fermente", Leipzig 1901.

dessen katalytische Wirksamkeit herabsetzen, auch als heftige „Gifte“ die katalytische Wirkung der kolloiden Metalle zu „lähmen“ vermögen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man sogar von dieser dem Spezialthema dieses Buches anscheinend weitabliegenden Entdeckung eine praktische Nutzanwendung auf einem in weiterem Sinne „photographischen“ Gebiete gemacht hat.

Im Jahre 1903 fanden Ostwald und Gros ein Verfahren zur Herstellung von Kontaktkopien von photographischen Negativen, das sie Katatypie nannten, weil es anstatt des Lichtes die katalytische Wirkung des Platins oder des Silbers auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes nutzbar macht. Übergießt man z. B. ein negatives Platinbild mit einer ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so wird das H_2O_2 durch die katalytische Wirkung des Platins mit einer Geschwindigkeit zersetzt, welche eine Funktion der an jeder Stelle des Bildes vorhandenen Platinmenge ist. Wird das Platinbild nun kurze Zeit gegen ein Papier gepreßt, das z. B. mit Ferrosulfat getränkt ist, so wird an allen Stellen, die kein Platin enthalten, durch das dort vorhandene unzersetzte H_2O_2 Ferrisulfat gebildet. Das Ferrisalzbild kann durch verschiedene Reaktionen sichtbar gemacht werden, z. B. durch Gallussäure, Ferrocyansalz, auch kann man die oxydative Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes dazu benutzen, um wie bei der Ozotypie eine Pigmentgelatineschicht unlöslich zu machen. In der Katatypie, die zwar durch die vereinten Bemühungen der Erfinder und der „Neuen photographischen Gesellschaft“ bis zur vollständig praktischen Brauchbarkeit ausgearbeitet wurde, aber doch keine Verbreitung gewinnen konnte, werden nun auch gewisse Substanzen, wie z. B. Thiokarbamid, als „Gifte“ zur „Verzögerung“ der katalytischen Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes benutzt. Vergl. hierzu S. 116, Fußnote.

Von speziellem photographischen Interesse sind die Darstellungsmethoden kolloider Lösungen mittelst mehrwertiger Phenole, wie sie als Entwickler Verwendung finden. Diese Reduktionen hat F. Henrich[1]) eingehend verfolgt und so kolloides Au, Pt, Ag und Hg gewonnen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXXVI. Heft 3, 1903, S. 609.

Eingehende quantitative Untersuchungen über die „Pektisierung“ des kolloiden Silbers haben zuerst Lottermoser und E. von Meyer angestellt. Sie fanden, daß alle Elektrolyte in dem flüssigen Silberhydrosol eine Fällung bewirken und zwar erzeugen die Säuren und alle Schwermetallsalze (auch die Erdalkalisalze) sowie die Alkali- und Ammoniumsalze derjenigen Säuren, welche unlösliche Silbersalze besitzen, das Gel des Silbers. Nur die Chloride der Schwermetalle zeigen noch insofern ein besonderes Verhalten, als sie unter Bildung von hauptsächlich Chlorsilber neben wenig Silber zu Chlorüren[1]) reduziert werden. Aus ihren Versuchsreihen leiten Lottermoser und v. Meyer ab, daß die Menge der zur Ausfällung zuzusetzenden Säure unter gleichen Verhältnissen (Anwendung derselben Menge Silberhydrosol gleichen Gehaltes und äquivalenter Menge Säure) umgekehrt proportional ihrer Affinitätsgröße ist, daß dieselbe ebenfalls in umgekehrtem Verhältnis steht zum Verdünnungsgrade sowohl der Säure selbst, als auch des Silberhydrosols. Bei all diesen Ausfällungsversuchen zeigte sich eine eigenartige Farbenänderung des Silberhydrosols: das ursprüngliche kaffeebraune Sol nimmt bei Einwirkung der Säuren nach und nach eine dunklere braunviolette Farbe an, die plötzlich in ein tiefes Grün umschlägt. Dann erst tritt Ausscheidung des Silbers ein.

Der Verfasser studierte den Einfluß von Elektrolyten auf die Pektisierung des Silberhydrosols, indem er eine Gelatineemulsion desselben verwendete. Es wurde die auf S. 48 angeführte Carey Leasche Dextrinreduktion mit gleichem Volum 20 proz. Gelatinelösung vermischt, die Emulsion zum Erstarren auf Eis gegossen und die zerkleinerte Schicht mehrere Stunden in fließendem Wasser gewaschen. Mit dieser Silbergelatine wurden Glasplatten übergossen, die sich, wie nebenbei erwähnt sei, sehr gut als Gelbscheiben für photographische Zwecke verwenden lassen. Wie nach Zsigmondy (s. oben S. 16) sowohl im Goldhydrosol, wie im Goldrubinglase das Gold sich im selben kolloiden Zustande befindet, so haben auch die Silbersolgelatineplatten eine ganz ähnliche spektrale Absorption wie das Silberüberfangglas, welches auch Silber im Glasfluß kolloid gelöst enthält und dessen spektrale Absorption Eder

[1]) Vergl. das Kapitel VI über die Photohaloide, S. 70 u. f.

und Valenta[1]) in ihrer Arbeit „Über die Absorption gefärbter Gläser“ beschrieben haben.

Mit der Silbergelatine lassen sich nun die Reaktionen mit Elektrolyten am einfachsten anstellen, indem man schmale Streifchen aus den Platten schneidet, die man in Reagenzröhren mit den Lösungen behandeln kann. Während die Gegenwart des Dextrins in der Leaschen Reduktionsflüssigkeit zwar gegen die Überführung in das Gel durch die zur Reduktion erforderliche Natronlauge schützt, wird doch diese Lösung durch alle anderen Elektrolyte gefällt. Ganz anders die vermittels desselben kolloiden Silbers hergestellten Gelatine-Emulsionsplatten. In diesen tritt die außerordentliche „Schutzwirkung“ der Gelatine ganz ausgesprochen zutage. Chlor- und Bromsalze, Sulfate, Schwefelsäure in stärkster Konzentration, wie auch Schwermetallsalze u. a., welche alle in geringen Mengen die ursprüngliche Dextrinlösung pektisieren, sind ohne Einfluß auf die Farbe der Silbergelatine. Dagegen bewirkt konz. Salzsäure einen außerordentlich interessanten Vorgang. Die orangegelb gefärbten Streifen werden beim Übergießen mit Salzsäure sofort tiefdunkelrot und gehen dann über violettbraun und grünlichbraun zu einem reinen Grün über, machen also dieselbe Umwandlung durch, die Lottermoser und v. Meyer beim reinen kolloiden Silber beschreiben, nur daß die Veränderung bei den Gelatineschichten verhältnismäßig langsam vor sich geht, so daß man den interessanten Vorgang bequem beobachten kann. Ähnlich wie Salzsäure wirken stärkere Lösungen von Cyankalium, Rhodansalzen und Thiosulfat. Es scheinen, wie wir weiter unten sehen werden (S. 110 u. f.), hier Adsorptionsverhältnisse eine Rolle zu spielen, doch wird die Wirkung der Elektrolyte auf die Gelatine vielleicht auch nicht ganz ohne Einfluß sein. Dies geht insbesondere daraus hervor, daß eine Gerbung der Gelatine die Farbenänderung des Silbersols durch Salzsäure, Rhodanat und Cyankalium vollständig verhindert. Auch die bloße Eintrocknung der Gelatine macht das Silbersol in derselben beständiger gegen Agenzien, welche die flüssige Emulsion oder die bloß erstarrte Gallerte noch in der Farbe beeinflussen.

---

[1]) Eders Jahrb., f. 1895, S. 310.

Das Aussehen der kolloiden Silbergelatine läßt ohne weiteres annehmen, daß die farbigen Silberniederschläge bei gewissen Entwicklungsmethoden feinkörniger Halogensilberschichten, sowie besonders die dichroitischen Schleier, kolloides Silber darstellen. Bezüglich des dichroitischen Schleiers wurde bereits von Lumière und Seyewetz angenommen, daß dessen Substanz identisch mit der des Hanriotschen „Kollargols" sei. Doch wurde inzwischen von Lottermoser nachgewiesen, daß das sogenannte Kollargol nichts weiter als ein Gemenge von kolloidem Silber mit andern Kolloiden, teils organischer, teils anorganischer Natur darstellt.

In der Tat gibt der dichroitische Schleier unter geeigneten Bedingungen die Farbenreaktionen, welche den Übergang des Silbersols ins Gel anzeigen, sehr deutlich. Es wurden feinkörnige Diapositivplatten unbelichtet $^1/_2$ — 1 Stunde lang entwickelt in einer Mischung von gleichen Volumina 1 proz. Paramidophenollösung und 10 proz. Sodalösung. Die nach dem Fixieren gründlich gewaschenen Schichten geben beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure zuerst den Übergang vom ursprünglichen Orangerot mit einem grünlichen Schein in der Aufsicht in Rubinrot, dann in Rotviolett, Blauviolett, endlich in reines Blau, dann tritt eine Trübung von grauem Silber ein, welches sich langsam absetzt.

Besonders interessant gestaltet sich die physikalische Entwicklung primär fixierter Platten. Es wurden zu diesen Versuchen Chlorsilbergelatineplatten benützt, die bis zur schwachen direkten Sichtbarkeit belichtet, dann fixiert und nach gründlichem Waschen einerseits in saurem Metolsilberverstärker, andererseits in Rhodansilberlösung physikalisch verstärkt wurden. Man sieht hierbei deutlich, wie das sich niederschlagende Silber zuerst rein gelb ist, dann über Orange in Rot und endlich in Rotviolett übergeht. Beim sauren Metolverstärker, dessen Silberreduktion zuerst auch rein gelb ist, geht die Farbe, wie bekannt, zuletzt noch in Blau über. Grüne Nuancen wurden hierbei zwar nie beobachtet, doch ist im Prinzip der Farbenübergang genau wie bei dem Übergang des Silbersols in das Gel. Der Farbenübergang bei der physikalischen Verstärkung ist nun wohl zweifellos mit einer Vergrößerung des Silberkornes verbunden, dennoch darf man nicht annehmen, daß zwischen Farbe und Größe der

Teilchen des kolloiden Silbers ein einfacher Zusammenhang bestehe.

In dieser Beziehung haben die klassischen Untersuchungen Zsigmondys[1]) aufklärend gewirkt. In Übereinstimmung mit Faraday stellte Zsigmondy fest, daß zwischen Farbe und Größe der Goldteilchen bei Rubingläsern und den Hydrosolen des Goldes kein erkennbarer Zusammenhang bestehe, daß man also aus dem Verlauf der Absorptionskurve der Lichtstrahlen keinen Rückschluß auf die Teilchengröße ziehen kann. So können z. B. grüne Goldteilchen in den verschiedensten Größen vorkommen. Jede der Zsigmondyschen roten Goldhydrosole, gleichgültig, welcher Größe ihre grünen Teilchen angehören, zeigte beim Zusatz von Elektrolyten einen Farbenumschlag in Blau oder Violett und enthielt dann keine, oder nur wenig grüne, anstatt deren aber gelbe oder rote Teilchen, die alle größer waren als die vorher vorhandenen grünen, und zwar erhielt Zsigmondy aus den feinsten Zerteilungen seines Goldhydrosols zunächst außerordentlich kleine, an der Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit stehende gelbe, aus den roten Hydrosolen mit größeren grünen Teilchen recht große gelbe oder rote, hellleuchtende Teilchen. Es gibt also Goldteilchen sehr verschiedener Größe, deren Farbe nicht voneinander verschieden ist.

Von direktem Interesse für die Photographie sind auch die Untersuchungen von Kirchner und Zsigmondy über den Farbenumschlag des kolloiden Goldes, sowie auch der durch Entwicklung von „kornlosen" Bromsilberplatten, wie sie für das Lippmansche Farbenverfahren benutzt werden, erzeugten Silberniederschläge. Goldgelatinehäutchen werden beim Anfeuchten rot, beim Eintrocknen wieder blau, eine Umwandlung, die beliebig oft wiederholt werden kann, und die bei photographischen Schichten allgemein bekannt ist. Nach Zsigmondy liegt die Änderung der Farbe in der Änderung der Teilchenabstände. Bezüglich der physikalischen Erklärung unter Zugrundelegung der Planckschen Resonatorentheorie[2]) sei hier auf die Originalarbeit von Kirchner und Zsigmondy

[1]) „Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. 111 u. f.

[2]) Neuerdings kommt G. Mie (Kolloid-Zeitschr. Bd. II, S. 129) in einer Studie über die optischen Eigenschaften kolloider Goldlösungen zu dem Ergebnis,

verwiesen: „Über die Ursachen der Farbenänderungen von Goldgelatinepräparaten.“ [1])

Auch Schaum und Schloemann haben neuerdings wertvolle Untersuchungen „Über die Farben ungetonter photographischer Schichten“ [2]) angestellt. Die Verhältnisse bei der Farbenbildung infolge direkter Lichtwirkung werden schon deshalb von besonders komplizierter Natur sein, weil es sich hier nicht allein um das kolloide Silber selbst handelt, sondern weil die Bildung des „Photochlorides“ (s. S. 70) hinzutritt.

Daß die Farbenänderung beim Aufquellen und Wiedereintrocknen in hohem Maße von der Kornverteilung abhängig ist, zeigen auch die oben S. 53 erwähnten primär fixierten und dann physikalisch entwickelten Schichten. Bei diesen ist der Unterschied zwischen gequollener und trockner Schicht so groß, daß im trocknen Zustande die tiefdunkelroten Platten beim Eintauchen in Wasser rein gelb werden. Die Platten mit kolloider Silbergelatine nach der S. 51 beschriebenen Darstellungsmethode zeigen dagegen einen relativ nur geringen Unterschied, ob naß oder trocken, wie ja auch gewöhnliche Negative nur etwas „auftrocknen“. [3]) Precht und

daß von optischer Resonanz in den roten Goldlösungen nicht die Rede sein könne.

[1]) Annalen der Physik. 4. Folge. Bd. 15, 1904, S. 573.

[2]) Eders Jahrbuch 1907, S. 176.

[3]) Ähnlich wie die Schnelligkeit der Trocknung bei den photographischen Gelatinenegativen von erheblichem Einfluß auf die Deckkraft ist, so übt auch der Vorgang des Eintrocknens einer Kollodiumlösung einen außerordentlich starken Einfluß auf die physikalische Beschaffenheit der entstehenden Schicht aus. Das bekannteste Beispiel einer Nutzanwendung dieses Prinzipes ist der zum Lackieren von Metallgegenständen oder auch von photographischen Negativen usw. vielfach benutzte Zaponlack, d. h. eine Lösung von Nitrozellulose in Amylazetat. Dieses Lösungsmittel siedet sehr hoch (148°), seine Verdunstung erfolgt daher sehr langsam, während das gewöhnliche Äther-Alkohol-Kollodium bekanntlich sehr rasch eintrocknet. Die Folge davon ist eine ganz bedeutend viel festere und widerstandsfähige Schicht bei dem in Amylazetat gelösten Kollodium.

Eine weitere Verwendung findet jenes Prinzip auch in der Herstellung von gegossenen Zelluloidfilms, von denen einige Fabrikate recht aufdringlich nach Amylazetat und dem noch weniger angenehm duftenden Amylalkohol riechen. Auch in diesem Falle wird eine viel größere Zähigkeit und mecha-

Amberg[1]) haben über derartige Quellungsversuche bei gewöhnlichen Platten berichtet und die Erscheinung des Auftrocknens bereits auf eine Änderung in der Kornverteilung in der Gallerte zurückgeführt. Schon Bain hat im Jahre 1890 angegeben, daß ein in der Wärme rasch getrocknetes Negativ dichter ist, als ein bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes. An diese allen Photographen bekannte Tatsache knüpfte R. Ed. Liesegang[2]) folgende Betrachtung: „Der Umstand, daß das Bild nach der Erwärmung ein bedeutend stärkeres Korn zeigt als vorher, berechtigt uns zu der Annahme, daß hier mehrere Silbermoleküle zu einem größeren Komplex zusammengetreten sind. Dazu muß allerdings noch angenommen werden, daß die kleinere Anzahl von großen Molekülkomplexen stärker das Licht absorbiert als die größere Anzahl von kleinen Molekülen. Dies widerspricht jedoch nicht den optischen Erfahrungen. — Also auch eine Emulsion mit metallischem Silber kann „reifen", ähnlich wie die Bromsilberemulsion."

Wie wir in Kapitel III sahen, hat man sich die Gelatine als ein Netzwerk von bienenzellenartiger Anordnung vorzustellen und man kann sich wohl denken, daß die Verteilung der feinen kolloiden Silberteilchen in den sekundär entwickelten Schichten eine wesentlich andere ist als in den von vornherein aus kolloidem Silber hergestellten.

Beim gewöhnlichen photographischen Negativprozeß bildet sich kolloides Silber eigentlich nur als unerwünschtes Nebenprodukt in Form des dichroitischen Schleiers. Hierbei spielt die Gelatine als Schutzkolloid eine große Rolle, wie sich schon daraus ergibt, daß man bei Kollodium-Emulsionen einen regelrechten dichroitischen Schleier überhaupt nicht erhält.[3])

---

nische Widerstandsfähigkeit der Schicht erreicht, wenn das Nitrozellulose- und Kamphergemisch in einem infolge seines hohen Siedepunktes langsam eindunstenden Medium gelöst war. — Schon oben (S. 39, Fußnote) habe ich eine Bemerkung über das Verhalten von Zelluloidfilms gegenüber wäßrigen Flüssigkeiten eingeschaltet, die mit den hier registrierten Eintrocknungserscheinungen sichdurch die von Bütschli nach gewiesene Wabenstruktur der organischen Kolloide erklären läßt.

[1]) Archiv f. wissensch. Photogr. Bd. II, S. 109.

[2]) R. Ed. Liesegang, Photochem. Studien, Düsseldorf 1894, I, S. 15.

[3]) Siehe Lüppo-Cramer in Eders Jahrbuch 1906, S. 234.

Der starke Einfluß der Gelatine auf die Reduktion des Bromsilbers ergibt sich auch, wenn man die Bedingungen, unter denen der dichroitische Schleier auf der Trockenplatte meistens entsteht, außerhalb der photographischen Schicht nachahmt.

Es wurden 5 g frisch ausgefälltes Bromsilber in einer eben zur Lösung hinreichenden Menge von Thiosulfat (70—75 ccm der 20proz. Lösung) gelöst. Setzt man zu 5 ccm einer solchen Lösung einerseits 10 ccm Wasser + 10 ccm Metolsoda-Entwickler (a), andererseits 10 ccm 10proz. Gelatinelösung und dann die gleiche Entwicklermenge (b), so tritt die Reaktion bei a) erheblich rascher ein und gibt im Anfang auch ein wie „dichroitisch" aussehendes, fein verteiltes Silber, das nach einigem Stehen als eine feine Suspension von hellgrauer Farbe erscheint, die sich langsam zu Boden setzt. Die gelatinehaltige Lösung b) beginnt zunächst sich ganz gelb zu färben und nimmt dann eine außerordentlich intensive rotblaue Farbe an. In der Aufsicht erscheint diese Lösung hellgrau, ganz wie manche Sorten des dichroitischen Schleiers. Der Einfluß der Gelatine bei diesen Vergleichsversuchen macht sich am auffallendsten in der enormen Deckkraft des in diesem Falle kolloid gelöst bleibenden Silbers bemerkbar. Wenn man die beiden Vergleichsreduktionen mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, so ist die gelatinehaltige Mischung in Reagenzrohrschichtdicke noch undurchsichtig, während die gröbere Suspension in der gelatinefreien Mischung nur eine geringe Trübung bewirkt. Ganz ähnliche Unterschiede treten auf, wenn man eine Lösung von Bromsilber in Rhodanammonium verwendet.

Ist also auch die Gegenwart von Gelatine als Schutzkolloid zur bleibenden Bildung von kolloidem Silber unter den geschilderten Verhältnissen notwendig, so reduzieren andererseits doch die normalen Entwicklerlösungen das Bromsilber der Gelatine-Emulsionen nicht zu kolloidem, sondern zu schwarzem Silber, dessen Gel-Natur weiter unter (S. 108 u. f.) erörtert werden wird. Erst wenn man dem Entwickler Agenzien zufügt, die das Bromsilber in lösliche Komplexe überführen, zeigt sich an dem entstehenden dichroitischen Schleier, daß Bromsilber kolloid reduziert wurde. Dies geht, wie ich in meinem Buche „Photographische Probleme"[1]) gezeigt habe, so weit, daß bei genügendem

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 159 u. f.

Zusatz des Bromsilberlösungmittels und bei richtiger Abstimmung der Lösungsgeschwindigkeit zur Reduktionsgeschwindigkeit des Entwicklers die gewöhnliche „chemische“ Entwicklung vollständig hintangehalten wird und nur noch kolloides Silber reduziert wird. In dem extremsten Falle tritt dann die Pseudosolarisation auf.

Auch bei der Reduktion von bindemittelfreiem Bromsilber macht sich, wie ich in meinem zitierten Buche (S. 169, Fußnote) erwähnt habe, der Einfluß von Bromsilberlösungsmitteln auf den Reduktionsvorgang geltend: Thiosulfat und Rhodanat verlangsamen beträchtlich die Reduktion und als Reduktionsprodukt entsteht ein viel heller gefärbtes Silber als bei Abwesenheit der bromsilberlösenden Substanzen.

Bei Gegenwart von Gelatine verlaufen auch diese Reaktionen viel auffälliger.

Je 2 g frischgefälltes Bromsilber wurden mit 50 ccm 10proz. Gelatinelösung übergossen und dann

a) 100 ccm Hydrochinon-Pottaschelösung (5 g Hydrochinon, 25 g wasserfreies Sulfit, 25 g Pottasche, 500 g Wasser);
b) dieselbe Entwicklermenge + 10 ccm 20proz. Thiosulfatlösung zugegeben.

(Ob man die Reduktion bei vollem Tageslichte oder in der Dunkelkammer vornimmt, macht keinen merklichen Unterschied.)

Während a) in wenigen Augenblicken völlig zu schwarzem Silber reduziert wird, das sich in großen Flocken zu Boden setzt, beginnt bei b) die Reduktion erheblich später und nach 5—10 Minuten ist das ganze Bromsilber zu kolloidem Silber von rotvioletter Farbe in der Durchsicht, von gelbgrauer in der Aufsicht, reduziert worden, ohne daß auch nur eine Spur von gewöhnlichem, sich absetzendem groben Silber entstanden wäre. Wie Hydrochinon verhalten sich auch Glycin und Brenzkatechin bei gleicher Zusammensetzung der Lösungen, doch gibt Metol die Erscheinungen viel weniger eklatant, selbst wenn man das Reduktionsvermögen durch Verwendung von nur wenig Alkali bedeutend herabmindert. Dieses Verhalten des Metols steht in Übereinstimmung mit den von mir früher[1]) beschriebenen Vorgängen bei der Entstehung des

[1]) Photogr. Korresp. 1904, S. 167 u. f.

dichroitischen Schleiers und mit der praktischen Erfahrung, daß bei Verwendung von Metol unfreiwillige Farbschleier zu den Seltenheiten gehören.

Das Bromsilberlösungsmittel leitet also auch bei den oben beschriebenen Versuchen den Entwicklungsvorgang in ganz andere Bahnen. Nimmt man weniger Thiosulfat als die angegebene Menge, so entsteht neben dem kolloiden auch gewöhnliches schwarzes Silber, doch genügt schon nur 1 ccm der Thiosulfatlösung, um noch einen erheblichen Teil des Bromsilbers kolloid zu reduzieren.

Für die Entstehung der kolloiden Lösungen überhaupt ist bekanntlich die starke Verdünnung der Lösungen, in denen sich der betreffende kolloide Stoff bildet, eine der günstigsten Vorbedingungen. Deshalb reduzieren auch außerordentlich verdünnte Entwicklerlösungen das Bromsilber der Trockenplatten, deren Gelatine dabei wieder als eines der mächtigsten Schutzkolloide wirkt, sehr leicht zu kolloidem Silber.

Wie sich dies schon in der Praxis der Standentwicklung bei übertriebener Verdünnung des Entwicklers bemerkbar macht,[1]) so geht es noch besonders aus den eingehend von mir besprochenen Versuchen der Pseudosolarisation nach Guébhard hervor.[2]) Die Ursache der Umkehrung normal exponierter Bilder bei den Guébhardschen Versuchen ist, wie ich aaO. nachgewiesen habe, lediglich die starke Verdünnung seines Entwicklers, die Anlaß gibt, daß sich das Bromsilber an den unbelichteten Stellen der Platte zu dem so außerordentlich stark deckenden kolloiden Silber entwickelt. Die Annahme einer eigentlichen Bromsilberauflösung oder Komplexbildung erscheint bei dieser Art der Bildung von kolloidem Silber durch sehr verdünnte Entwicklerlösungen als entbehrlich.

---

[1]) Siehe Photogr. Korresp. 1904, S. 167 u. f.

[2]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme“, Halle 1907, S. 184 u. f.

V. Die kolloiden Formen der Silberhaloide, die Grundlage der Photographie.

Wenn wir uns vergegenwärtigen, daß vom kolloiden Sol bis zum Gel und noch über dieses hinaus bis zu denjenigen Formen amorpher Körper, die nicht mehr den charakteristischen Zustand der spezifisch kolloiden Gele aufweisen, eine ganz unendliche Reihe von Zwischenzuständen möglich ist, so kann es nicht Wunder nehmen, daß in dem so außerordentlich komplizierten photographischen Prozess der physikalische Zustand seines Ausgangsmaterials von der größten Bedeutung ist.

Denselben Vorgang, den wir in der Kolloidchemie als den Übergang der Sole in die Gele bezeichnen, nennt man in der Photographie schon seit langem die „Reifung" und es war wohl Lottermoser,[1]) der zuerst auf diesen Zusammenhang aufmerksam machte. Der genannte Forscher hat auch zuerst die kolloiden Silberhaloide rein dargestellt, die man allerdings in der Photographie schon jahrzehntelang vorher in Form der Schichten des Auskopierprozesses tagtäglich in der Praxis benutzt hatte. Selbst in der Darstellung der bindemittelfreien Silberhaloidsalze in der Solform durch Herstellung derselben in sehr verdünnten Lösungen hat Lottermoser bereits einen Vorläufer in Viktor Schumann,[2]) der bei seinen Versuchen zur Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten, in denen er das Bindemittel vermied, zweifellos schon das Bromsilberhydrosol in Händen gehabt hat, denn er arbeitet bereits (aaO. S. 1004) mit ebenso stark verdünnten Lösungen (2g $AgNO_3$ auf 4 Liter Wasser) wie Lottermoser und benutzt für seine Platten den Teil des Hydrosols, der sich nach zwei Tagen als Sediment absetzte.[3]) Das Verdienst aber, durch exakte physikalisch-chemische

[1]) Lottermoser, „Anorganische Kolloide", S. 65.

[2]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. i. Wien, math.-naturwiss. Kl., Bd. CII, Abt. IIa. Okt. 1893, S. 994 u. f.

[3]) Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, daß zur Herstellung eines

Untersuchungen die Natur der kolloiden Silberhaloidsole und später auch der Gele zuerst eingehender studiert zu haben, gebührt Lottermoser[1]).

Die Theorie der Reifung habe ich im Zusammenhange mit den kolloidchemischen Forschungen in meinem Buche „Photographische Probleme" Halle 1907, Kap. I eingehend geschildert und muß mich daher an dieser Stelle mit einem kurzen Referate über diese Arbeit begnügen. Es hatte sich herausgestellt, daß auch bei den photographischen Emulsionen Elektrolyte den Übergang des noch in Solform befindlichen Silberhaloides in eine grobkörnigere Form außerordentlich beschleunigen, wobei die Gelatine insoweit „schützend" wirkt, daß sie den Einfluß von Elektrolyten, welche mit dem Halogensilber komplexe Verbindungen bilden bezw. dasselbe lösen, nur verlangsamt, die Wirkung vieler anderer Elektrolyte, welche das reine Sol rasch pektisieren, aber überhaupt aufhebt.

Auch Untersuchungen über die Schutzwirkung der verschiedensten organischen Kolloide, ferner auch interessante der Schutzwirkung der photographischen Bindemittel sehr ähnliche Einflüsse von Farbstoffen habe ich an bezeichneter Stelle mitgeteilt. Diese im Verhältnis noch ziemlich leicht verfolgbaren Vorgänge beziehen sich lediglich auf Emulsionen, die sich noch im Solzustande befinden, und alle Einflüsse komplizieren sich ganz außerordentlich bei den im photographischen Negativprozeß verwendeten grobkörnigen Schichten. Indessen erscheint es möglich, daß auch in diesen komplizierten Systemen der ausschlaggebende Faktor wieder die noch wenig erforschten Vorgänge bei der Gelbindung sind, da andere Hypothesen über das Wesen des Reifungsprozesses uns ziemlich im Stiche lassen.

überhaupt photographisch brauchbaren bindemittelfreien Bromsilbers die auf dem Umwege über das Hydrosol die einzige einigermaßen zuverlässige ist. Auch Herm. Weiss (Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. LIV, 3. Heft, 1906, S. 322), der $1\frac{1}{2}$ Jahre lang mit bindemittelfreien Platten arbeitete, klagt, daß er z. B. im Sommer überhaupt keine brauchbaren Platten durch direkte Ausfällung erhielt und daß ganz besondere Sorgfalt notwendig ist, um entwickelbares bindemittelfreies AgBr zu erhalten.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 56 (1897), S. 241; ferner auch Bd. 71 (1905), S. 296.

So habe ich in ausführlichen Untersuchungen dargetan, daß die von H. W. Vogel herrührende und in den photochemischen Lehrbüchern noch ein ziemlich zähes Leben führende Theorie der „chemischen Sensibilisatoren“, nach der die Überlegenheit der Bromsilbergelatine-Emulsion über die in früheren Zeiten verwendeten Kollodiumplatten auf die Fähigkeit der Gelatine, Brom zu binden, zurückzuführen sei, nicht stichhaltig ist. Auch ist es unwahrscheinlich, daß eine spurenweise Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine bei dem Reifungsprozeß eine wesentliche Rolle spielt, um dem Bromsilber die außerordentliche Lichtempfindlichkeit[1]) zu erteilen, die man, wenn man die Empfindlichkeit einer kolloiden Bromsilbergelatine = 1 setzt, bei einer modernen Momentplatte = etwa 30000 annehmen kann.

Der Vorgang der Reifung, bei welcher stets eine Vergrößerung des Bromsilberkornes einzutreten scheint, wird nun dadurch noch komplizierter, daß neben der „Pektisation“ auch noch die entgegengesetzt gerichtete „Peptisation“ in Berücksichtigung zu ziehen ist, die, wie wir oben S. 11 sahen, bei allen kolloiden Körpern wieder eine Art Abbau des Gelgerüstes zu einer dem Solzustande sich mehr oder weniger nähernden Form bewerkstelligen kann.

Lottermoser hat neuerdings auf der 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden[2]) beschrieben, daß auch das Gel des Jodsilbers durch Behandlung mit Jodkalium in das Hydrosol verwandelt, also peptisiert wird. Lottermoser fand, daß, „beginnend von der Konzentration Null der Lösung bei Verwendung stets gleicher Mengen von reinem Jodsilbergel und Lösung, zunächst mit steigender Konzentration der letzteren an Jodkalium auch wachsende Mengen von Jodsilber ins Hydrosol übergeben, daß aber bald bei ganz bestimmter Konzentration die Hydrosolbildung

---

[1]) R. Ed. Liesegang („Photogr. Chemie“, Düsseldorf 1898, S. 110) macht darauf aufmerksam, daß das grobkörnige Bromsilber an sich nicht lichtempfindlicher zu sein brauche, als das feinkörnige. Der Unterschied könnte nach Liesegang vielleicht erst bei der Entwicklung hervortreten, indem sich hier die Reduktion bei den großen Komplexen leichter von Molekül zu Molekül fortpflanze als bei den kleinen.

[2]) „Die Kolloidchemie auf der 79. Vers. d. Naturf.“, Supplementheft zur „Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide“, S. IV.

ein Maximum erreicht, um schließlich bei weiterer Konzentrationssteigerung der Lösung an Jodkalium bis auf Null abzufallen." Die Verhältnisse bei der Peptisation sind nach Lottermoser durchaus noch nicht in allen Punkten geklärt, doch stellt der Forscher bereits folgende allgemeine Regel auf: „Bringt man zu einem amorphen Stoff ein Ion (oder auch ein verwandtes Ion) in höherer Konzentration als dieser Stoff selbst in Lösung zu schicken imstande ist, so wird dieser in das Hydrosol verwandelt. — Bedingung für das Gelingen dieser Reaktion ist, daß der Stoff sich in einem Zustande befindet, daß er der durch Hinzutreten des Ions bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung oder einer Quellung fähig ist, d. h. er muß eine ganz bestimmte physikalische Beschaffenheit besitzen."

Im Verfolge meiner Versuche über die Anfärbung der Silberhaloide mit kolloidem Silber (s. S. 74) hatte ich bei der Bereitung der Haloidsalze wiederholt Beobachtungen gemacht, die durch die Lottermoserschen Untersuchungen verständlich erscheinen. Fällt man die Silberhaloide in relativ großer Konzentration bei Überschuß von Halogenionen aus, so setzt sich das Silberhaloid zunächst ab, ohne daß die überstehende Lösung getrübt erscheint. Erst beim Auswaschen des Niederschlages, wobei ja die Lösung ärmer an Halogenionen wird, trübt sich das Waschwasser, indem eine kolloide Lösung des Halogensilbers entsteht, und zwar bildet sich von Jodsilber am meisten, vom Chlorsilber am wenigsten Hydrosol, während Bromsilber in dieser Beziehung in der Mitte steht. Fällt man die Silberhaloide ohne Überschuß von Halogenionen aus, so tritt Hydrosolbildung überhaupt nicht oder doch nur in spärlichem Maße ein. Bei sehr großem Überschuß von Halogenionen tritt Hydrosolbildung ebenfalls nicht ein.

Diese Verhältnisse fand ich nun besonders bei Gegenwart von Gelatine interessant. Zu 7,1 ccm 10proz. Bromkaliumlösung, verdünnt mit 10 ccm Wasser, wurden 10 ccm 10proz. Silbernitratlösung gegeben, worauf das Bromsilber gewaschen wurde. Alsdann wurden dem Niederschlage zuerst 50 ccm 10proz. Gelatinelösung von 50^0 und dann 2 ccm 10proz. Bromkaliumlösung zugefügt. Das grünlichgelbe großflockige Bromsilber verteilte sich nach 5—10 Minuten langen Schütteln zu einer makroskopisch voll-

ständig homogenen, sahnigen Emulsion von fast rein weißer Farbe, die sich z. B. durch dicken Flanellstoff ohne Rückstand filtrieren läßt. Läßt man bei diesem Versuche die kleine Menge Bromsalz fort, so wird das Bromsilber nur in größeren Partikelchen suspendiert, die auffällige feine Zerteilung und die Farbenänderung tritt nicht ein.

Eigentlich kolloides Bromsilber, d. h. AgBr-Hydrosol, scheint bei diesen Versuchen wenig oder gar nicht zu entstehen; unter dem Mikroskop (Öl-Immersion; Vergr. ca. 1000fach) zeigte sich ein Bromsilberkorn, welches ungefähr dem einer Diapositiv-Emulsion entsprach. Auch in photographischer Beziehung verhielt sich eine auf die geschilderte Weise durch Peptisierung aus grobflockigem Bromsilber hergestellte Emulsion ähnlich wie eine feinkörnige Diapositiv-Emulsion, wobei besonders zu betonen ist, daß solche Platten sich auch völlig schleierfrei entwickeln ließen. Man vergleiche hierzu meine Untersuchungen über die Bedeutung der Gelatine als Schutzkolloid gegen die Bildung des „chemischen Schleiers" in „Photogr. Probleme" S. 122 u. f.

Jodsilber verhielt sich unter gleichen Bedingungen (äquivalente Mengen von Jodkalium anstatt des Bromides) ähnlich wie Bromsilber, nur dauerte die Zerteilung meistens länger, 20 bis 30 Minuten. Chlorsilber hingegen zeigte keinerlei Neigung, sich in der beschriebenen Weise nach dem Ausfällen in wäßriger Lösung unter dem Einflusse von Chlorionen in Gelatine zu emulgieren.

Der enorme Einfluß der Gelatine auf die Peptisierung tritt bei Bromsilber noch ganz besonders deutlich hervor, wenn man größere Mengen von Bromsalz, z. B. die zehnfache der oben angegebenen, verwendet. In diesem Falle tritt bei dem Bromsilber ohne Gelatine nur eine leichte Opaleszenz der überstehenden Flüssigkeit ein, während die gelatinehaltige Parallelmischung in wenigen Augenblicken zu einer sahnigen Emulsion sich völlig zerteilte. Die Gelatine scheint also die Peptisierung dadurch zu unterstützen, daß sie als starkes Schutzkolloid dem entgegengesetzt gerichteten pektisierenden Einflusse der Bromionen entgegenwirkt.

Die im Vorstehenden geschilderte Methode, das photographisch völlig unbrauchbare flockige Bromsilber unter dem peptisierenden Einflusse von Halogenionen in Gelatine fein zu verteilen, was auf

mechanischem Wege nicht möglich ist, ist eigentlich nicht unbekannt. So schreibt bereits Eder:[1])

„Fällt man Bromsilber aus kalten wäßrigen Lösungen ohne Gelatine usw., so erhält man einen kompakten, groben Niederschlag, welcher sich leicht auf dem Filter auswaschen läßt. Trägt man ihn in warme Gelatinelösung und schüttelt, so verteilt er sich zu einer feinen Emulsion. Unter diesen Umständen verhält sich das Bromsilber verschieden, je nachdem es bei Gegenwart von überschüssigem löslichen Bromid oder von Silbernitrat gefällt wurde; der Unterschied ist bemerklich, selbst wenn das Bromsilber noch so sorgfältig gewaschen wurde.“

Wahrscheinlich spielte bei diesen Versuchen die kleine Menge Bromsalz, die in dem Gel des bei Überschuß von Bromionen ausgefällten Bromsilbers adsorbiert blieb, die Rolle des Peptisationsmittels.[2]) Während Dextrin, Gummi arabicum, sowie auch Eiweiß den beschriebenen Einfluß auf die Peptisierung des Bromsilbers in erheblich geringerem Maße als Gelatine zeigen, wirkt Kollodium in dieser Beziehung besonders rasch. Das ausgefällte Bromsilber aus je 1 g $AgNO_3$ wurde nach dem Auswaschen mit 50 ccm Alkohol geschüttelt und nach dem Abgießen des Alkohols mit 50 ccm 4proz. Kollodium und 5 ccm 10proz. alkoholischer Bromammoniumlösung übergossen. Hierbei bildete sich fast momentan eine ho-

---

[1]) Eder, Ausführl. Handb. d. Photogr., Bd. III, 5. Aufl., S. 28.

[2]) Nachträglich fand ich, daß die adsorbiert bleibenden Ionen, nicht nur wenn das AgBr mit Bromsalzüberschuß ausgefällt wurde, sondern auch, wenn Silbernitrat im Überschuß war, zur Peptisierung genügen, wenn nur eine geringe Menge von dem organischen Schutzkolloid zugegen ist, während die Peptisation bei Gegenwart der in den beschriebenen Versuchen verhältnismäßig großen Menge Gelatine usw. nicht gelingt. Fällt man das AgBr in kalter Lösung mit einer Spur Bromsalzüberschuß aus, wäscht einige Male, bis die überstehende Flüssigkeit getrübt erscheint und gießt dann auf das Bromsilbergel (aus 1 g $AgNO_3$) nur 5 ccm 10 proz. Gelatinelösung (bezw. Dextrin oder Gummi arabicum), so geht das grünlichgelbe Bromsilber nach kurzem Schütteln in eine fast rein weiße, homogen verteilte feinkörnige Form über. Nimmt man 50 ccm der Schutzkolloidlösungen, so gelingt die Verteilung und Farbenänderung nicht mehr, sondern es ist in diesem Falle wieder der Zusatz von Bromionen notwendig. Es spielen hier also sehr komplizierte Verhältnisse in der Konzentration der peptisierenden Ionen und des Schutzkolloides eine noch näher zu studierende Rolle.

mogene sahnige Emulsion von rein weißer Farbe, ganz wie bei der Behandlung mit Gelatine. Weder Kollodium allein, noch die Bromsalzlösung allein haben eine Wirkung in diesem Sinne. Selbst 25 ccm Kollodium und 2 ccm Bromammoniumlösung genügten, um das Bromsilber-„Alkogel“ zu peptisieren.

Noch rascher als Bromionen wirkt Ammoniak peptisierend in der angegebenen Weise. Es wurde genau in der geschilderten Art verfahren, indem an Stelle des Bromides bei der Peptisierung 2 ccm NH_3 (spez. Gew. 0,91) verwendet wurde. Die Verteilung des flockigen Bromsilbers in der Gelatine erfolgte sofort, und die entstehende makroskopisch völlig homogene sahnige Emulsion zeigte mikroskopisch nur sehr kleine Teilchen, die den Eindruck feiner Splitterchen machten. In Kollodium ließ sich das Bromsilber durch Ammoniak merkwürdigerweise nicht verteilen.

Die „Anätzung“ des Bromsilbergels, der die Peptisierung zugeschrieben wird, vollzieht sich auch unter dem Einfluß kleiner Mengen von Rhodansalzen, während Thiosulfat, Sulfit und Thiokarbamid, alles Substanzen, die auch Bromsilber lösen, diesen Effekt nicht erreichen ließen.

Für die Theorie des Reifungsprozesses photographischer Emulsionen ist der außerordentliche Einfluß, den Bromionen und besonders das zur Erzeugung hochempfindlicher Emulsionen meistens verwendete Ammoniak als Peptisierungsmittel ausüben, natürlich von der allergrößten Bedeutung. Es muß also wohl neben der „pektisierenden“ zur Kornvergrößerung des Bromsilbers führenden Wirkung von einem gewissen Punkte des Reifungsvorganges an auch ein entgegengesetzt gerichteter, peptisierender Einfluß jener Agenzien wenigstens möglich sein. Ob und inwieweit dieses Moment sich in Wirklichkeit geltend macht, darüber müssen noch eingehende Versuche entscheiden. Gewöhnliche hochempfindliche gußfertige Schleußner-Emulsion ließ bei nachheriger Behandlung mit Bromid nicht etwa eine Verringerung der Korngröße erkennen. In dieser Beziehung ist es von großer Bedeutung, daß auch nur wirkliche „Hydrogele“ einer Peptisation zugänglich sind, wie ja auch Lottermoser in seiner oben zitierten Regel erwähnt. Versuche hierüber zeigten nun, daß gerade die Silberhaloid-Gele mit besonderer Leichtigkeit ihren charakteristischen kolloiden Gelzustand

aufgeben. Kocht man die frisch ausgefällten Niederschläge von Brom- oder Jodsilber nur 5 Minuten lang unter Wasser, so gehen sie in eine mehr pulverige, viel weniger voluminöse Form über und sind dann der Peptisation nicht mehr zugänglich. Wie durch kurzes Kochen, so büßen die Hydrogele von Brom- und Jodsilber ihre Fähigkeit zur Peptisierung auch durch bloßes 1—2 Tage langes Stehenlassen bei Zimmertemperatur ein. Auch dabei beobachtet man eine leicht erkennbare Form- und Farbenänderung der Gele, indem das pulverige Halogensilber in eine viel dichtere körnige Modifikation übergeht.

Fällt man Bromsilber anstatt mit Silbernitrat mit Silberoxydammoniak, so unterscheidet sich das entstehende Bromsilber bereits in Form und Farbe von dem neutral ausgefällten und es ist dann auch nicht mehr der Peptisation bei Gegenwart von Gelatine, weder durch Bromid noch durch Ammoniak, zugänglich. Auch ohne Ammoniak ausgefälltes aber dann mit verdünnter Ammoniaklösung einige Augenblicke geschütteltes Bromsilber läßt sich hierauf nicht mehr in Gelatine unter Zusatz von Ammoniak oder Bromid verteilen. Auch Bromionen bei der Ausfällung im Überschuß verhindern die spätere Peptisierung durch Ammoniak oder auch durch Bromid, doch ist es nötig, daß das Bromsilber mit dem nur geringen Plus an löslichem Bromid einige Minuten lang sich selbst überlassen bleibt. Auch Chlornatrium übt auf das Bromsilber den gleichen Einfluß aus, nicht aber z. B. Schwefel- oder Salpetersäure. Auch ein Überschuß an Silbernitrat übt selbst nach mehrstündigem Stehen eine nur teilweise die Peptisierung verhindernde Wirkung aus.

Auch das Gel des Jodsilbers wird, wenn es mittelst Silberoxydammoniak ausgefällt wird, in die nicht mehr bei Gegenwart von Gelatine peptisierbare Form übergeführt, doch genügte hierzu nicht, wie bei Bromsilber, kurzes Stehen, sondern es waren zum völligen Übergang in die nicht mehr peptisierbare Form 12—15 Stunden erforderlich. Überschüssige Jodionen haben in dieser Richtung keine Wirkung, weil im Gegenteil das Gel des Jodsilbers gar zu leicht durch Jodionen peptisiert wird, wie Lottermoser kürzlich in seiner interessanten Studie „Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges“ [1]) gezeigt hat. Während

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie, LX, 4 (1907), S. 451.

der Drucklegung ging mir durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Lottermoser die Dissertation seines Schülers Alfred Rothe zu: „Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch Jodsilber“ (Leipzig 1908). Rothe erwähnt hier S. 34, daß die Peptisation des AgI sich nicht mehr ausführen ließ mit Jodsilber, welches infolge eines Gehaltes an Silbernitrat vom Lichte stark beeinträchtigt war.

Wir müssen nach diesen Versuchen also, wie bei andern Körpern, die in kolloider Form existieren, auch bei den Silberhaloiden unterscheiden zwischen den eigentlichen Gelen und denjenigen Modifikationen der chemisch gleich zusammengesetzten Körper, welche der bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung nicht mehr zugänglich sind, weil ihnen die eigentümliche Mikrostruktur der Gele, wie sie uns van Bemmelen (s. Kap. III, S. 28) und andere gelehrt haben, abgeht.

Es bedarf kaum eines Hinweises, daß die von Stas beschriebenen sogenannten Modifikationen der Silberhaloide [1]) nichts weiter sein können als verschiedene der zahlreichen möglichen Zwischenstufen teils kolloider, teils nicht mehr eigentlich kolloider Gelformen dieser Salze.

Nach der Art der Entstehung der Gelatineemulsionen muß man in Analogie zu andern Gemischen amorpher und kolloider Substanzen annehmen, daß wir es in den Emulsionen nicht mit reinem Bromsilber zu tun haben können, sondern daß eigentümliche Adsorptionsverbindungen auch hierbei eine Rolle spielen. Eder fand bereits, daß sich aus Bromsilbergelatine das Bromsilber nicht frei von Gelatine herauszentrifugieren läßt. In dem Abschnitt über die Adsorptionsverbindungen der Gelatine (S. 142) habe ich auch beschrieben, daß kolloides Jodsilber und Bromsilber unter geeigneten Bedingungen sogar die Gelatine koagulieren. Nach dieser noch wenig studierten Richtung geben die eingehenden Untersuchungen von G. Quincke Anhaltspunkte, über die dieser Forscher ein Referat in Eders Jahrbuch für 1905, S. 3 u. f. veröffentlichte. Nach Quincke hat man es in den Bromsilber-„Körnern“ nicht mit reinem Bromsilber, sondern mit

[1]) Eder, Handb. Bd. III, 5. Aufl. (1903), S. 15 u. f.

einem „Schaum“ zu tun, einer Emulsion, in der sich die kolloiden Teilchen zusammengeballt haben. „Die auf Glasplatten erstarrten Bromsilbergelatineschichten sind steife Gallerte mit halb oder ganz erstarrten Schaumwänden von ölartiger wasserarmer und AgBr-reicher Leimlösung A, die sich in einer wasserreichen und AgBr-ärmeren Leimlösung B ausgeschieden hat. In den Schaumwänden und besonders in den Kanten der Schaumwände liegen Blasen, Kugeln und Schaumflocken aus der erwähnten Leimlösung A, die gewöhnlich als „Körner“ bezeichnet werden. Der Prozeß des Reifens besteht in einem längeren Erwärmen einer trüben Lösung von Bromsilberleim, wobei die kleinen schwebenden Teilchen zu größeren Schaumflocken, größeren Körnern, vereinigt werden. Nach dem analogen Verhalten anderer trüben Lösungen geschieht die Flockenbildung [1]) durch periodische Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit C an der flüssigen Oberfläche der schwebenden Teilchen. Die kleinen Körper aus AgBr-reicher Leimlösung sind also beim Reifungsprozeß mit einer fremden Flüssigkeitsschicht C bekleidet und zu größeren Kugeln, Blasen und Schaumflocken vereinigt worden.“

Dafür, daß die Körner der Emulsionen nicht aus reinem Bromsilber, sondern aus „ölartigem Bromsilberleim“ (nach Quincke) bestehen und also eine Struktur besitzen, sprechen auch Versuche von Bellach,[2]) welcher fand, daß sich manchmal die Korngröße beim Trocknen verringert.

So fand er, daß in einer bestimmten Emulsion nach mehrtägigem Trocknen eine Zusammenziehung von $0{,}67 \times 10^{-5}$ qmm bis auf $0{,}57 \times 10^{-5}$ qmm erfolgte. Diese Beobachtungen von Bellach sind von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Natur des Bromsilber-„Kornes“. Das Wesen eines solchen wird bei der Annahme, daß es sich hier nicht um reines Bromsilber handelt, so außerordentlich kompliziert, daß alle unsere Annahmen auf einem noch ganz unbekannten Boden ruhen. Vor allem kann man nicht

---

[1]) Auch der vielseitige R. Ed. Liesegang (R. Ed. Liesegang, Photochem. Studien I. Düsseldorf 1894, S. 42) erinnert schon an die Analogie des Reifens der Bromsilbergelatine mit der „Flockung“ des Tones im Töpfereiwesen.

[2]) Siehe Zeitschr. f. wiss. Photogr. (1905), S. 355.

mehr annehmen, daß die anscheinend kristallinischen Formen des Bromsilbers auch wirkliche Kristalle darstellen, da eine Durchsetzung des Kristalles mit Gelatine sehr wenig wahrscheinlich ist. Ich habe in den Figuren 4—6 Mikrophotogramme des Plattenkornes beigebracht, die eine offenbar recht große Ähnlichkeit mit Kristallen zeigen. Es sind dies die Körner von hochempfindlichen Bromsilberplatten des Handels, doch zeigen andere Schichten von ähnlicher Empfindlichkeit (Fig. 7 und 8) ein mehr kugeliges Korn. Auf diesem Gebiete sind unsere Kenntnisse noch ganz im Anfangsstadium, so daß ohne weiteres Versuchsmaterial hier nicht viel auszurichten ist. Es sei nur noch auf die in der Besprechung der Bütschlischen Sphärokristalle (S. 40; auch S. 24) erwähnte Möglichkeit hingewiesen, daß es sich hier auch um ähnliche Gebilde handeln könnte. Dabei will ich nicht unerwähnt lassen, daß ich bei meinen zahlreichen mikroskopischen Betrachtungen des Bromsilberkornes des öfteren die Beobachtung machte, daß sich in einem gewissen Reifungsstadium kugelige Gebilde zu anscheinend kristallinischen Tetraedern zusammen gruppieren.

VI. Die Photohaloide und das latente Lichtbild als Adsorptionsverbindungen.

Auch das interessanteste Problem der wissenschaftlichen Photographie, die Frage nach der Natur des latenten Lichtbildes, mußte so lange ungeklärt bleiben, als man vom einseitig rein chemischen Standpunkte aus die ausschlaggebende Reaktion beurteilte und die in der Kolloidchemie so häufig bestätigte Tatsache außer acht ließ, daß außer den stöchiometrischen Verbindungen der „reinen" Chemie auch zahlreiche Adsorptionsverbindungen existieren, die nicht nach äquivalenten Mengenverhältnissen zusammengesetzt sind, die sich aber gegen Reagenzien ganz wie chemische Verbindungen verhalten.



Fig. 5



Fig. 6



Bei der normalen außerordentlich kurzen Belichtung der Bromsilberschicht der photographischen Platte entsteht bekanntlich ein direkt nicht wahrnehmbarer Eindruck; das entstandene „latente“ Bild muß vielmehr erst „entwickelt“ werden. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. In der Praxis der Negativherstellung kommt ausschließlich die sogenannte „chemische“ Entwicklung in Frage, bei der das Bromsilber der Schicht selbst reduziert und das Silber aus diesem zum Aufbau des Bildes verwendet wird. Die Entwickler, entweder stark reduzierende Eisenoxydulsalze oder meistens alkalische Lösungen von Phenolderivaten reduzieren das belichtete Bromsilber, lassen dagegen das unbelichtete zunächst intakt. Außer dieser „chemischen“ Entwicklung ist noch die sogenannte „physikalische“ Entwicklung durchführbar, welche ihr Silber nicht der Schicht selbst entnimmt, sondern aus einer Mischung von löslichem Silbersalz und gelinderen Reduktionsmitteln eine übersättigte Silberlösung bildet, deren Silber sich an den durch die Belichtung entstandenen Keimen niederschlägt. Die Natur eben dieser Belichtungskeime ist seit den ersten Anfängen der Photographie das hauptsächlichste Streitobjekt der Forscher auf diesem Gebiete gewesen. Man nahm zwar als das wahrscheinlichste zuerst an, daß bei der Belichtung des Halogensilbers Silber entstehen würde, fand aber bald, daß das latente Bild gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Salpetersäure, so widerstandsfähig ist, daß dieses Verhalten die Auffassung der Belichtungskeime als Silber von vornherein ausschloß. Deshalb nahm man schon frühzeitig an, daß die Substanz des latenten Bildes ein Subhaloid sei, eine Hypothese, die in neuerer Zeit besonders von Eder[1]) wieder lebhaft verteidigt wurde.

Belichtet man Bromsilber oder Chlorsilber längere Zeit im Tageslichte, so entsteht, besonders bei letzterem, eine starke Dunkelfärbung, die ebenfalls gegen konzentrierte Salpetersäure, selbst beim Kochen, außerordentlich widerstandsfähig ist, deren Substanz man daher als mehr oder weniger identisch mit der des latenten Bildes ansehen kann. Für diese Belichtungsprodukte führte Carey Lea

---

[1]) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien, Mathem.-naturw. Kl. Bd. CXIV, Abt. IIa, 1905; auch Photogr. Korresp. 1905, S. 423 u. f.

den inzwischen allgemein adoptierten Namen „Photohaloide" ein. Wir verdanken diesem Forscher eingehende Studien über die Photohaloide, die ich, da sie auch ziemlich schwer zugänglich sind, der oben S. 46 erwähnten Neuausgabe der Arbeiten Leas über das kolloide Silber einverleibt habe und nach der auch hier die Leaschen Arbeiten über die Photohaloide zitiert werden. Die klassischen Abhandlungen jenes Forschers über die Photohaloide sind sehr umfangreich, so daß sie in Rücksicht auf den Umfang dieses Buches auch nur in ihren hauptsächlichsten Punkten hier besprochen werden können.

Bei Carey Lea finden wir schon die wichtigsten Hinweise auf die Natur der Photohaloide und es mag eine interessante historisch-psychologische Studie sein, in der Geschichte der photographischen Wissenschaft zu verfolgen, wie man solange an der in Leas scharfsinnigen Untersuchungen implicite schon enthaltenen richtigen Lösung eines Fundamentalproblems vorübergehen konnte.

Carey Lea faßt die Photohaloide als feste lackartige Verbindungen von Silbersubhaloiden mit Normalhaloiden auf. Er hält nämlich, entgegen vielen anderen Autoren, die vermeintlichen Subhaloide des Silbers für sehr unbeständig gegen Salpetersäure und macht die Widerstandsfähigkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure geradezu als Argument gegen die Subhaloidtheorie geltend. Eine Erklärung dieser etwas seltsamen Auffassung von dem Verhalten des bis heute noch rein hypothetischen Subhaloides soll später versucht werden.

Nach einer großen Zahl von Analysen, die Carey Lea von seinen auf chemischem Wege erzeugten Photohaloiden machte, verbindet sich das „Subsalz" keineswegs in stöchiometrischen Verhältnissen mit dem Normalhaloid, sondern die Menge des in Salpetersäure unlöslichen „Subchlorides" betrug nie mehr als 8 oder 9 Proz. von dem Normalhaloid. „Wenn Silberchlorid, Bromid oder Jodid nur $^1/_2$ Proz. von dem entsprechenden Subsalze in Verbindung enthalten, werden deren Eigenschaften gewaltig verändert; die Färbung ist eine gänzlich verschiedene und das Verhalten derselben zum Lichte ist ebenfalls ein anderes. Ja, selbst so geringe Mengen, die durch die Analyse kaum bestimmbar sind,

alterieren schon die Färbung und die Lichtempfindlichkeit. Eine dieser letzten Formen ist es nun, welche tatsächlich den Stoff gibt, aus dem das latente Bild besteht.“ [1])

Wir gewinnen das Verständnis der Natur der Photohaloide am besten, wenn wir unshier nicht an die Reihenfolge der Darstellungsmethoden und Reaktionen halten, wie sie sich bei Lea findet, sondern mit einer Darstellungsart dieser interessanten Körper beginnen, die uns mit Leichtigkeit auf den Kern der Sache führt.

Die von Carey Lea (l. c. S. 29) angegebenen zahlreichen Methoden der Reduktion von Silbernitrat bezw. von Silberoxyd-Ammoniak mit Eisenoxalat oder Pyrogallol bei Gegenwart von Salzsäure, welche alle gefärbte Photochloride ergaben, führten Lea zu der Vermutung, „daß selbst metallisches Silber imstande sein könnte, Chlorsilber zu reduzieren.“ Der Forscher kochte frisch ausgefälltes Chlorsilber mit „metallischem Silber in feinem Pulver“ in wäßriger Suspension und erhielt dann nach Zusatz von Salpetersäure in der Tat ein tief rötlich gefärbtes Chlorid. Diese Reaktion ist nach meiner Ansicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Erkenntnis der Photohaloide überhaupt.

Die Beobachtung, daß sich ausgefälltes Chlorsilber mit kolloidem Silber direkt zu Photochlorid verbinde, stieß mir, bevor ich das Leasche Experiment in dessen Originalarbeiten kennen lernte, in der Abhandlung von Ludwig Günther „Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber“[2]) auf, der Lea in dieser Beziehung nicht erwähnt,[3]) aber schon eine viel ältere Vermutung von Niepce de St. Victor zitiert, daß man bei der Photochromie „vielleicht“ günstige Resultate erhalten könnte, wenn man

---

[1]) Carey Lea l. c. S. 14.

[2]) Separatabdruck aus den Abhandlungen d. naturhist. Gesellsch. Nürnberg, Bd. XV, 1904, S. 26. Diese Dissertation von Günther ist ein Teil einer von Baur und Günther gemeinsam ausgeführten Arbeit, die in der Zeitschr. f. physikalische Chemie XLV, 5, S. 613 veröffentlicht wurde. Vergl. auch die Abhandlung von Baur „Über das farbenempfindliche Chlorsilber“ in Eders Jahrbuch f. 1904.

[3]) Auch Eder, („Photochemie“, III. Aufl., Halle 1906, S. 223) nennt nur Günther als den Autor dieses fundamental wichtigen Versuches.

dem Chlorsilber oder andern Silbersalzen „gepulvertes Silber“ beimischte.

Die also von Carey Lea und unabhängig davon von Günther gemachte Beobachtung, daß metallisches Silber sich mit Halogensilber direkt verbinden kann, veranlaßte mich zur gründlichen Untersuchung der Bedingungen, unter denen diese eigenartige und für die Erklärung mehrerer photographischer Phänomene außerordentlich wichtige Reaktion eintritt. Als günstigste Vorbedingung einer derartigen Vereinigung hielt ich zuerst die Anwendung sowohl des Silberhalogenides wie des Silbers in kolloider Form. Da das Bromsilberhydrosol sicherer herstellbar und haltbarer ist als das kolloide Chlorsilber, stellte ich meine ersten Versuche mit dem Bromsilber an. Als kolloides Silber verwendete ich zweierlei Präparate: 1. das Leasche dextrinhaltige und durch Ausfällen mit Alkohol von der Hauptmenge der Elektrolyte befreite, 2. die von demselben Forscher durch Reduktion mit Ferrozitrat erhaltene kolloide Lösung (s. S. 80). Zu je 400 ccm Bromsilberhydrosol mit je ca. 0,1 Proz. AgBr wurde kolloides Silber mit 5 Proz. an Ag in wechselnden Mengen von 1—20 Proz. (bezogen auf das AgBr) zugegeben. Es wurde hierbei niemals ein Farbenumschlag beobachtet, sondern die braune Farbe des kolloiden Silbers gab mit der rein weißen Bromsilberfarbe eine gelb bis hellbraun gefärbte Mischung, die sich auch bei mehrtägigem Stehen nicht in der Farbe änderte. Setzt man zu dem Gemisch der beiden Kolloide rasch einen großen Überschuß von konzentrierter Salpetersäure, so löst sich das Silber glatt auf und es bleibt reines ungefärbtes Bromsilber zurück. Ganz anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn man das Gemisch der kolloiden Lösungen vorher ausflockt. Setzt man dem Kolloidgemisch ca. 10 Proz. konz. Schwefelsäure zu, so ballt sich der Niederschlag sogleich zusammen und läßt sich gut dekantieren. Derselbe besitzt eine rotbraune Farbe, die je nach der ursprünglich zugesetzten Menge an kolloidem Silber variiert. Behandelt man nun diesen Niederschlag mit Salpetersäure, so löst sich Silber auf und zurück bleibt ein intensiv rotviolett gefärbtes Photobromid, welches gegen konzentrierte Salpetersäure vollständig widerstandsfähig ist. Wie Schwefelsäure verhalten sich auch andere Elektrolyte, auch stärker verdünnte Salpetersäure. Sobald diese Elektrolyte ein

Zusammentreten der kolloiden Teilchen veranlassen, tritt auch bereits ein Farbenumschlag ein; solange die Lösungen aber noch nicht direkt ausgeflockt sind, löst Salpetersäure noch das ganze Silber unter Zurücklassung reinen Bromsilbers heraus. Auch Chlorsilber bleibt neben Silber unverändert, solange der Hydrosolzustand des Haloides gewahrt bleibt, d. h. solange man in genügend starker Verdünnung und unter Ausschluß von Elektrolyten arbeitet. Da aber das kolloide Chlorsilber viel leichter freiwillig ausflockt als das Bromsilber, und andererseits auch das Photochlorid widerstandsfähiger ist gegen Oxydationsmittel, so entsteht auch das Photohaloid aus $AgCl + Ag$ schon, sobald nur eine Ausflockung des Gemisches beginnt. Günther erhielt (aaO. S. 27) wie schon oben erwähnt, sein „Ag_2Cl" durch Zusatz kolloiden Silbers zu der bereits als eine „feine Milch" ausgefällten Chlorsilber-Suspension, indem er in relativ großer Konzentration und mit überschüssigen Cl-Ionen arbeitet. Günther schließt aus dieser Reaktion, „daß freies Silber neben Chlorsilber für längere Dauer nicht beständig ist, sondern sich mit ihm zu Ag_2Cl umsetzt."

Carey Lea verwendet zu seinem analogen Versuche (l. c. S. 29) frisch ausgefälltes feuchtes Chlorsilber, mit welchem sich, wenn nicht besondere Gelformen desselben vorliegen, wie wir weiter unten (S. 98) sehen werden, in der Tat kolloides Silber bei kurzem Kochen oder längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verbindet. Das von ihm verwendete Silber bezeichnet Carey Lea kurz als „metallisches Silber in feinem Pulver", so daß aus seinen Angaben nicht mit Sicherheit zu ersehen ist, wie er das Silber für diesen Versuch herstellte. Da es für die Auffassung jenes eigenartigen Verbindungsvorganges von AgCl mit Ag von großer Bedeutung ist, in welcher Form die beiden Komponenten vorliegen müssen, und aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, daß das Haloid nicht als Sol, sondern als Gel vorhanden sein muß, so fragte es sich noch, in welcher Form sich das Silber mit dem Haloid verbindet. Fällt man das Carey Leasche Dextrinsilber mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei es grauschwarz wird, so geht es (nach gutem Waschen) auch noch die Verbindung mit Chlorsilber ein. Kocht man aber dieses Silber einige Zeit, wobei es eine sehr helle Farbe annimmt, oder fällt die Ferrozitrat-

reduktion von Carey Lea (in der das Schutzkolloid Dextrin fehlt) mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei sogleich sehr helles Silber entsteht, so verbindet sich das Silber gar nicht mehr mit dem Chlorsilber. Da das aus der Dextrinmischung mit verdünnter Säure in der Kälte niedergeschlagene schwarze Silber trotz seiner völligen Ausflockung, die ein leichtes Abfiltrieren gestattete, nach kurzer Behandlung mit verdünntem Ammoniak sich wieder völlig zu kolloidem Silber löste (peptisierte), so lag also in diesem Niederschlag eine noch ausgeprägt kolloide Gelform des Silbers vor. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß auch bei Carey Lea ein derartiges Hydrogel unter seinem „metallischen Silber in feinem Pulver" zu verstehen ist, da es mir bei zahlreichen Versuchen mit wirklich „unlöslichen" Silberreduktionen nicht gelang, die Vereinigung mit Chlorsilber zu erzielen, die sich nach Herauslösung des unverbundenen Silbers mit Salpetersäure als meist rosenrot gefärbtes Photochlorid bemerkbar macht. Auch Heyer[1]) versuchte nach Analogie der Darstellung des Silberfluorürs nach Guntz die Bereitungsmethode von Ag_2Cl aus AgCl und Ag. Er erwärmte mehrere Stunden lang AgCl + Ag mit Wasser bei Lichtausschluß, ebenso eine Lösung von AgCl in Ammoniak mit Ag und überschüssigem Chlorsilber. In jedem Falle entstand nur ein Gemenge von weißem Chlorsilber mit grauem Silber.

Die Analogie, welche Carey Lea in der Verbindung des „Subchlorides" mit dem Normalchlorid zu den Farblacken findet, zeigt sich in der „Anfärbung" des Chlorsilbergels mit kolloidem Silber in besonders überzeugender Weise. Wir haben hier wieder ein Beispiel für die namentlich durch die Untersuchungen von Zsigmondy[2]) und Biltz[3]) geklärte Auffassung des Färbevorganges mit anorganischem Material. Zsigmondy beobachtete zuerst, daß kolloides Gold gebeizte Wolle anfärbt und mit frisch gefällter Tonerde einen rot gefärbten Lack bildet, und Biltz wies nach, daß

---

[1]) Friedrich Heyer, Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid. Inaug.-Diss. Leipzig 1902, S. 50.

[2]) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905.

[3]) Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Mathem.-physikal. Kl. 1904, Heft 1, und 1905, Heft 1; ferner auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904, 272 u. 1905, 521 u. 522.

einerseits sich die tierische und pflanzliche Faser (Seide, Wolle, Baumwolle) mit anorganischen Kolloiden (Selen, Gold, Vanadinoxyden, Molybdänblau, Arsen- und Antimonsulfid usw.) anfärben läßt, andererseits aber auch die Faser durch ein anorganisches Hydrogel (Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, SnO_2) ersetzt werden kann, ohne daß der quantitative Verlauf der Adsorption von Farbstoffen geändert wird. Biltz hat auch sowohl Baumwolle wie das Hydrogel des Aluminiumoxyds mit kolloidem Silber (Kollargol) anfärben können, so daß auch eine Anfärbung der Hydrogele der Silberhaloide mit kolloidem Silber von vornherein nicht unwahrscheinlich war. Zum mindesten ist die Leasche Annahme einer Bildung von Subhaloid beim bloßen ruhigen Stehen des Chlorsilbers mit dem kolloiden Silber bei Zimmertemperatur, also eine wirkliche Reduktion des Chlorides durch das Ag, a priori außerordentlich viel unwahrscheinlicher. Bei der Bildung der Photohaloide durch gleichzeitiges Ausfällen der kolloid gelösten Komponenten (AgCl oder AgBr + Ag) durch Elektrolyte kann es sich wohl erst recht nur um eine Adsorptionsverbindung von Halogensilber und Silber handeln, da durchaus nicht einzusehen ist, wie ein Subhaloid entstehen sollte, wenn das Gemisch der beiden Kolloide AgBr und Ag durch verdünnte Säuren oder Neutralsalze ausgeflockt wird. Eine schon an sich aus chemischen Gründen unwahrscheinliche Reduktion ist wohl ganz besonders bei dem so schwer reduzierbaren Jodsilber ausgeschlossen, welches auch mit kolloidem Silber besonders leicht ein Photojodid bildet. Ferner spricht auch die noch eingehender zu behandelnde Abhängigkeit des Anfärbungsvermögens der Silberhalogenide von dem physikalischen Zustande derselben, endlich die Allgemeinheit der Reaktion (Photorhodanid und Photocyanid, s. S. 103) für die Adsorptionsnatur der Photosalze.

Schon die Forschungen von Zsigmondy[1]) und von Lorenz[3]) drängen zu der durch die Untersuchungen des Verfassers wohl zuerst experimentell bestätigten Annahme, daß die vermeintlichen Subhaloide kolloide Verbindungen von Halogensilber und Silber

[1]) „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905.

[2]) Rich. Lorenz, „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“, Halle 1905, II. Teil.

sind. So bieten die außerordentlich verwickelten Reaktionen des vermeintlichen Silbersubbromides, die Eder in seiner oben S. 71, Fußnote zitierten Arbeit über das latente Lichtbild, sowie auch der Verfasser in zahlreichen Studien mitteilte, einen bemerkenswerten Beleg für den Satz Zsigmondys (aaO. S. 57): „Ein Gemenge von kolloidalen Körpern kann sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten und die Eigenschaften (d. i. das Verhalten gegen Reagenzien) des einen Körpers können in solchen Gemengen durch diejenigen des anderen verdeckt werden.“ Zsigmondy ist der Ansicht, daß die schon von Kirchhoff und Bunsen, Rose und anderen beschriebenen „Subhaloide“ der Alkalien, ferner aber auch „alle Körper, bei denen der eine Bestandteil ein Metall, der andere ein kolloides Oxyd, ein kolloides Salz oder sonst ein Schutzkolloid ist“, auch speziell Silberoxydul und dessen Salze (s. oben S. 45) kolloide Lösungen der Metalle sind. „Es hieße aber die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen ins unendliche vermehren, wenn man jeden derartigen Körper (es handelt sich hierbei um die verschiedenen Zinnsäuren) als besonderes Hydrat oder als besondere allotrope Modifikation der Zinnsäure beschreiben wollte, und dennoch wird heute ähnliches bei andern kolloiden Niederschlägen vielfach gemacht.“ [1])

In seinen interessanten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze, speziell die sogenannten Metallnebel hat auch R. Lorenz (aaO. S. 64) dem latenten Lichtbilde, dessen stoffliche Identität mit den Photohaloiden ja schon Carey Lea klar war (s. S. 71), eine Betrachtung gewidmet, daß er, ebenso wie die Färbung der Salze durch Kathodenstrahlen, als eine feste Lösung von freiem Metall in dem Salze aufzufassen sehr geneigt ist. Bezüglich der Photohaloide äußert sich Lorenz in besonders bemerkenswerter Weise, da seine Meinung durch spätere Versuche des Verfassers völlig bestätigt erscheint. „Wenn man bedenkt“, sagt Lorenz, „daß Kolloide in so hohem Maße befähigt sind, andere Substanzen auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, so kann man zweifelhaft werden, ob es wirklich nötig ist, in den Photochloriden Silberchlorür anzunehmen. Denkt man sich in

---

[1]) Zsigmondy, aaO. S. 59.

einer kolloidalen Silberlösung teilweise kolloidales Chlorsilber gebildet, so wird dieses sofort die kolloidalen Silberteilchen auf seiner Oberfläche kondensieren. Van Bemmelen hat an anderen kolloidalen Systemen bekanntlich den fundamental wichtigen Satz gezeigt: daß es Verbindungen gibt, die nicht nach dem Äquivalentgesetz zusammengesetzt sind, hingegen auf Absorption oder Agglutination in unbestimmten Verhältnissen beruhen. Derartige Verbindungen zwischen kolloidalem Silber und Chlorsilber könnten die Photohaloide sein."

Wie wir oben gesehen haben, hat Carey Lea sich über die Natur seiner Photohaloide in der Hauptsache bereits die von modernen Autoren gehegte Vorstellung gemacht. Er hebt, wie im weiteren Verlaufe dieses Kapitels noch ausgeführt werden wird, die Analogie der Verbindungsart seiner Photohaloide in nicht stöchiometrischen Verhältnissen mit den Farblacken vielfach hervor, er kennt die starke Adsorptionsfähigkeit sowohl der Silberhaloide wie des Silbers selbst, nur plagt er sich noch mit der Hypothese, daß es absolut Subhaloide sein müssen, die sich mit dem Normalsalze verbinden sollen. Um dieses zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß Lea seine Untersuchung über die Photohaloide im Jahre 1887 schrieb, während er seine scharfsinnigen Arbeiten über das „allotrope" Silber erst zwei Jahre später zum Abschluß brachte. Dem spekulativen Geiste dieses seltenen Mannes konnte aber zu der Zeit, als er in seinem kolloiden Silber tausend reiche Anregungen fand, es doch nicht ganz verhüllt bleiben, daß in seinen Photosalzen etwas ähnliches verborgen sein müsste wie in seinem kolloiden Metalle und wir finden dementsprechend auch einige Andeutungen in diesem Sinne in seinen Werken.

So sagt Lea (l. c. S. 103) „daß ein merkwürdiger Parallelismus besteht zwischen der Wirkung dieser Kräfte auf diese allotropischen Formen und deren Wirkung auf die Silberhaloide, welcher anzeigt, daß es nicht unwahrscheinlich ist, es könne sich in diesen Haloiden Silber in allotropischer Form vorfinden." Ferner aaO. S. 129:

„daß die Silberhaloide durch dieselben Agenzien ähnlich beeinflußt werden. Daß ein bemerkenswerter Parallelismus zu finden ist zwischen den Wirkungen, besonders wenn wir in Betracht

ziehen, daß bei den Haloiden die Einwirkung etwas gehemmt ist durch die starke Affinität, welche die Halogene für atomisches Silber zeigen. Wir haben daher gerechtfertigten Grund, anzunehmen, daß in den Silberhaloiden Silber von allotropischer Form existiert"; endlich ist besonders interessant folgende Stelle (aaO. S. 146):

„Diese Tatsachen führen zu der Frage, ob das Silber als Subsalz in der allotropischen Form vorkommt? Es gibt gewisse Fakta, welche diese Annahme unterstützen, besonders die sehr reiche und mannigfaltige Färbung der Subsalze, die den fast unbegrenzt zahlreichen Farben des allotropischen Silbers entspricht, während normale Silbersalze, die mit farblosen Säuren hergestellt werden, meistens ganz farblos sind."

Wenn man von diesen das wahrscheinlich Richtige vermutenden Äußerungen Leas absieht, so finden wir ihn immer in der Subhaloidhypothese befangen. Hierbei ist es auffallend, daß Carey Lea an mehreren Stellen als erwiesen annimmt, daß das reine Subchlorid von Salpetersäure leicht zersetzt würde. So sagt (l. c. S. 17) er: „Wenn man nun bedenkt, daß kalte verdünnte Salpetersäure frisch bereitetes Silberchlorür unmittelbar zerstört", ferner: „ich behandle das Photochlorid mit heißer verdünnter Salpetersäure, um freies Silber und ungebundenes Subchlorid zu beseitigen", weiter S. 23: „Wenn frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersubchlorid mit Salpetersäure behandelt wird, entsteht ein scharfes Aufbrausen und es entweichen rote Dämpfe von Untersalpetersäure; dabei entsteht sofort die rote Färbung des Photochlorides und die Reaktion ist beendigt."

Es ist mir nicht gelungen, Anhaltspunkte dafür zu finden, warum Carey Lea es für notwendig hält, außer dem metallischen Silber bei den verschiedenen Reaktionen noch das Vorhandensein eines in Salpetersäure ebenfalls löslichen unverbundenen Subchlorides anzunehmen, da die Annahme eines Subchlorides anstatt Silber nur solange wenigstens den Wert einer Arbeitshypothese haben kann, als man das Subchlorid für unlöslich in Salpetersäure hält. Wenn man mit Lea die Widerstandsfähigkeit des Subchlorides gegen Oxydationsmittel erst durch die Vereinigung mit dem Normalchlorid nach Art der Farblacke erreicht sehen

will, so kann man gewiß diese Aufgabe seiner Löslichkeitsverhältnisse ebensogut dem metallischen Silber zuerkennen. Es ist jedoch nicht ganz unwahrscheinlich, daß auch bei den Studien Carey Leas jene von mir [1]) aufgedeckte Quelle zahlreicher Widersprüche unter den verschiedenen Autoren über die Photochemie der Silberhaloide mitgespielt hat, nämlich der enorme Einfluß der Korngröße oder richtiger „kolloidchemisch" gesprochen, der physikalische Zustand der betreffenden Gel- bezw. Solformen der Silbersalze.

Wie schon aus den oben S. 74 beschriebenen Versuchen hervorgeht, wird das beim Beginn des Zusammentretens der kolloiden Teilchen eines Gemisches der Hydrosole von AgBr und Ag unter dem Einflusse von Elektrolyten entstehende, noch äußerst feinkörnige, aber schon rötlich gefärbte Photobromid von konzentrierter Salpetersäure noch wieder in reines Bromsilber umgewandelt. Bei Chlorsilber tritt die gleiche Erscheinung auf, doch liegt die Größengrenze der noch kolloid gelösten Teilchen, oberhalb deren Salpetersäure das Photochlorid nicht mehr entfärbt, erheblich niedriger. Die Photohaloide sind also in sehr feinkörnigem Zustande nicht widerstandsfähig gegen die Oxydation, sondern erlangen diese Eigenschaft erst, wenn die Gelbildung eintritt, was ganz in Übereinstimmung mit den Forschungen van Bemmelens und anderer über die Natur der Gele steht.

Auch mit meinen Befunden bei Brom- und Chlorsilberemulsionen steht jene Abhängigkeit des physikalischen Zustandes der Photohaloide in bestem Einklang. Aus der Tatsache, daß die photochemische Färbung auf Emulsionen von kolloidem Halogensilber durch Oxydationsmittel leicht und völlig ausgebleicht wird, während sie auf Emulsionen mit größerem Korn auch bei längerer Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure bei Siedetemperatur unverändert bleibt, hatte ich geschlossen, daß bei der Belichtung in jedem Falle zwar Silber entsteht, daß dieses sich aber je nach der Korngröße des Halogenides in anderen Verhältnissen der festen Lösung befindet; daß nämlich mit zunehmender Korngröße das Silber sich durch eine größere Menge von festem Lösungsmittel

---

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", S. 62 u. f.

„verdünnt“ vorfindet und damit größere Resistenz gegen chemische Agenzien erlangt. Für die Richtigkeit dieser Hypothese spricht schlagend der folgende Versuch.

Platten mit kolloider Bromsilbergelatine wurden unter 5 proz. Nitritlösung bis zur intensiven Färbung dem Tageslicht ausgesetzt. Die Färbung wurde in 2 proz. Chromsäure, Salpetersäure usw. momentan völlig ausgebleicht. Löst man aber die gefärbten Schichten vom Glase ab und kocht sie mit verdünnter Schwefelsäure, bis das Photobromid ausflockt, so ist dieses auch beim Kochen gänzlich widerstandsfähig gegen Salpetersäure.

Es ist also nicht notwendig, daß das bei der Belichtung entstehende Silber sich schon während der Belichtung innerhalb eines größeren Molekülkomplexes vorfindet, um seine chemische Widerstandsfähigkeit zu erlangen, sondern der Zusammentritt der kolloiden Teilchen nach der Belichtung zu einem Gelgerüst hat denselben Erfolg. Durch die Ausflockung des belichteten kolloiden Bromsilbers kann nun die rein chemische Natur des Belichtungsproduktes wohl nicht verändert werden. Das mit dem belichteten Bromsilber ganz gleiche Verhalten des ohne Mitwirkung des Lichtes erhaltenen Photobromides aus AgBr + Ag vor bezw. nach der Ausflockung, wobei außer AgBr doch gewiß nichts anderes als Ag vorliegen kann, beweist nun wohl zwingend, daß auch das Belichtungsprodukt nur Ag sein wird, welches in der Tat, wie Lea von seinem „Subhaloid“ annimmt, durch Verbindung mit dem Chlorsilbergel „seine charakteristische Unbeständigkeit“ gegen Salpetersäure verliert, wobei das so außerordentlich beständige „Photohaloid“ entsteht, welches wir also als eine Adsorptionsverbindung von AgBr mit Ag auffassen müssen.

Carey Lea hat zur Stütze seiner Auffassung der Photohaloide als einer Verbindung von „Subchlorid“ mit Normalsalz in einer Abhandlung (l. c. S. 65) „Über Verbindungen des Chlorsilbers mit andern Metallchloriden“ gezeigt, daß die Chloride des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Manganoxyds und des Goldes in geringen, nicht stöchiometrischen Verhältnissen, also genau wie die Farbstoffe und sein „Silbersubchlorid“, sich mit den Silberhaloiden verbinden. Am deutlichsten gestaltet sich die

„Anfärbung“ des Chlorsilbers mit Eisenchlorid. Besser als durch direkte Behandlung des ausgefällten Chlorsilbers gelingt diese Vereinigung in der von Lea geübten Form der gemeinsamen Ausfällung von Salzsäure + Eisenchlorid mit Silbernitrat. Meine in Kapitel IX beschriebenen Versuche über die Gerbung und die Adsorptionsverbindungen der Gelatine, welche zeigten, daß die Adsorption der verschiedenen anorganischen Gerbemittel auf einer Vereinigung der Gelatine mit den durch Hydrolyse der Lösung der betreffenden Salze entstehenden Hydrosolen der Oxyde beruht, legten mir die Vermutung nahe, daß auch bei der Adsorption der von Lea verwendeten Metallsalze das Anion weniger wichtig sein und hauptsächlich die Neigung der Salze zur hydrolytischen Dissoziation und dann die Adsorption der entstandenen Oxydhydrosole entscheidend sein würde. Versuche mit Eisenchlorid und andererseits mit Eisenalaun, der sich ganz gleichartig in bezug auf die Vereinigung mit dem Chlorsilber verhält, sprechen durchaus für die Richtigkeit dieser Annahme. In relativ konzentrierten und sauren Lösungen tritt nur eine geringe „Anfärbung“ des Chlorsilbers mit den Eisensalzen ein; der höchste Grad der Vereinigung wird erreicht, wenn man nicht — wie Lea — Salzsäure, sondern Chlornatrium verwendet und die Fällung in verdünnten Lösungen vornimmt, die man so lange erwärmt, bis das Auftreten der intensiveren Farbe und leichte Opaleszenz der Eisenlösung den Eintritt der Hydrolyse anzeigt. Sowohl Eisenchlorid wie Eisenalaun liefern dann hellbraun gefärbtes Chlorsilber, welches sich durch Waschen mit Wasser und Behandeln mit verdünnten Säuren von dem adsorbierten Eisensalz nicht befreien läßt. Auch die andern Salze, mit welchen Lea gefärbtes Chlorsilber erhielt, werden wahrscheinlich bei ihrer Neigung zur hydrolytischen Dissoziation als Oxydhydrosole aufgenommen oder wenigstens bei längerem Waschen in solche hydrolytisch gespalten werden, wie man wohl in Analogie zu dem Verhalten gegenüber der Gelatine annehmen darf. Daß speziell die adsorbierten Chloride, „welche leicht ein Äquivalent Chlor abgeben“ (Lea), eine große Wirkung auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers ausüben, steht mit der Annahme, daß die Hydrolyse der betreffenden Salze eine Hauptrolle bei deren Adsorption spielt,

nicht in Widerspruch, denn auch in den Oxydhydrosolen bleiben ja Cl-Ionen wieder als „Solbildner“ (Jordis, s. S. 130) zurück.

Eine wertvolle Stütze für die Auffassung der Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber mit Silber fand ich auch in der Tatsache, daß Chlor- und Bromsilber auch von kolloidem Golde angefärbt werden, und daß auch das Gold in diesen Adsorptionsverbindungen seine normale Löslichkeit in Königswasser verliert. Besonders das Chlorsilberhydrosol wird durch kolloides Gold prachtvoll rot gefärbt. Das Gemisch der Hydrosole wurde mit Schwefelsäure heiß gefällt und gewaschen; die Niederschläge zeigen alsdann eine graublaue Farbe. Zur Prüfung auf wirklich eingetretene Anfärbung im Sinne der Erscheinung bei den Photohaloiden mußte ein Lösungsmittel gesucht werden, welches das nur beigemengte Gold löste nnd eventuell die Adsorptionsverbindungen intakt ließ. Königswasser in der gewöhnlichen Konzentration ließ sich nicht verwenden, da die konzentrierte Salzsäure in diesem Gemisch sofort das Halogensilber löste. Mit verdünntem Königswasser gelang die Reaktion jedoch glänzend. (3 Vol. konz. HCl + 1 Vol. konz. HNO_3 + 6 Vol. H_2O.) Zum Vergleich für sich allein aus der kolloiden Goldlösung durch Schwefelsäure ausgefälltes reines Gold löste sich bei 70—80^0 glatt in dem verdünnten Königswasser, während die Adsorptionsverbindungen nur einen Teil des Goldes verloren, wobei die blaugraue Farbe in eine graugrüne überging, die besonders bei Chlorsilber sehr intensiv war und die auch bei längerem Kochen mit Königswasser nicht verloren ging.

Die Ansicht Carey Leas, daß die Vereinigung der Silberhaloide gerade mit Chloriden ein Analogiebeweis dafür sei, daß auch die Photohaloide feste Verbindungen der „Subhaloide“ mit den Normalhaloiden seien, ist also hinfällig. Vielmehr liefert die so außerordentliche Widerstandsfähigkeit der Adsorptionsverbindungen der Silberhaloide mit kolloidem Silber und mit kolloidem Golde den überzeugendsten Beweis, daß wir zur Erklärung des Verhaltens der Photohaloide und damit auch des latenten Lichtbildes keinerlei hypothetische „Subhaloide“ anzunehmen brauchen, sondern daß wir nur mit Silber zu rechnen brauchen, das, wie in zahlreichen andern Fällen von Adsorptionsverbindungen, seine normale Löslich-

keit verloren hat, einerlei, ob es durch Lichtwirkung in den Silberhaloiden entstanden ist oder auf eine der zahlreichen Arten gebildet wurde, die uns der Forscherfleiß Carey Leas kennen gelehrt hat.

Unterwirft man die zahlreichen Darstellungsmethoden der Photohaloide, die Carey Lea in seinen schönen Untersuchungen angibt, einer Betrachtung unter dem Gesichtspunkte, ob auch sie die analoge Auffassung ihrer Bildung als einer Adsorptionsverbindung von Normalhaloid mit Silber zulassen, so gelingt dieses bei den meisten derselben ohne Schwierigkeit. So lassen sich alle Darstellungsmethoden, bei denen Halogensilber reduziert oder kolloides Silber mit Salzsäure usw. behandelt wird, ungezwungen von jenem Gesichtspunkte aus verstehen, und der allgemeine Satz Carey Leas (aaO. S. 30), „man kann ohne Übertreibung behaupten, daß die Zahl der Reaktionen, welche zur Bildung von Photochlorid führen, weitaus größer ist als jene, welche die Entstehung von normalem Silberchlorid herbeiführen“, erscheint hiernach ganz begreiflich, weil bei allen jenen Reaktionen Chlorsilber und Silber nebeneinander, und zwar, wie wir noch weiter unten sehen werden, in besonders geeigneter Form, vorhanden sind. Auch die Darstellungsmethode von Silberphotochlorid durch Reduktion von Chlorsilber mit unterphosphorigsaurem Natron (aaO. S. 49), welche speziell Carey Lea „in den Stand setzte, einen Schlüssel zu finden, um das große Geheimnis des latenten Bildes einigermaßen zu enthüllen“ (aaO. S. 49), läßt sich als Reduktion des Chlorsilbers zu Silber, welches mit dem unreduzierten AgCl zu Photochlorid zusammentritt, ohne Zwang erklären. Beim längeren Kochen von ausgefälltem Chlorsilber mit konzentrierter Natriumhypophosphitlösung erzielte auch Lea „völlige Reduktion zu metallischem Silber“. Im übrigen erbringt er durch eine Reihe von scharfsinnigen Versuchen den Beweis, daß die Wirkung des Hypophosphites auf die Silberhaloide durchaus mit der des Lichtes gleichartig ist.

Diese Gleichartigkeit der Wirkungsweise von Hypophosphit und Licht erstreckt sich auch auf ein gleiches Verhalten des latenten Eindruckes auf allen drei Silberhaloiden gegen Salpetersäure und Alkalihaloide; auch in der solarisierenden Wirkung kann das Licht scheinbar durch das unterphosphorigsaure Salz ersetzt werden usw. Da aber die Annahme Carey Leas, daß das Hypo-

phosphit zuerst Subhaloid bilde, als nicht begründet bezeichnet werden muß, so lassen sich seine Resultate über die Natur des latenten Lichtbildes in diesem Abschnitte seiner Untersuchungen ebensogut mit der Annahme von adsorbierten Silber vereinigen. Das gleiche trifft zu bei den Experimenten Leas im II. Teil seiner Arbeit (l. c. S. 45). Hier werden eine Reihe von Silbersalzen (Oxalat, Phosphat, Karbonat, Tartrat usw.) für sich belichtet, dann mit Salzsäure und darauf mit Salpetersäure behandelt und alle ergeben gefärbte Photochloride, d. h. das durch das Licht reduzierte Silber vereinigt sich mit dem Chloride zu der beständigen Adsorptionsverbindung.

Die genannten Silbersalze benutzt Carey Lea auch zu einer instruktiven Versuchsreihe, die er als „Übertragung des latenten Bildes" (aaO. S. 58) bezeichnet. Er erzeugt Schichten von jenen Silbersalzen, die er unter einem Negativ belichtet, darauf mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure behandelt und findet dann, daß sich latente Bilder entwickeln lassen. Daraus zieht Lea folgenden Schluß:

„Es erscheint daher erwiesen, daß die Lichtwirkung auf alle Silbersalze, von welchen ein solches Bild übertragen werden kann, durchaus ähnlich sein muß der Lichtwirkung auf Silberhaloide. Und daraus folgt der wichtige Schluß, daß alle derartigen Silbersalze fähig sein müssen, Subsalze zu bilden, denn sonst könnte das Bild unmöglich übertragen werden."

Wie schon oben angedeutet wurde, haben neuere Forschungen nun die Existenz von Silberoxydul und seinen Sauerstoffsalzen als unbegründet erwiesen und dargetan, daß es sich bei den vermeintlichen Silbersubsalzen stets um kolloides Silber gehandelt hat.[1]) Auch bei den Leaschen „Übertragungsversuchen" kommt man mit der Annahme von Ag völlig aus. Bei der Belichtung der Silbersalze wird sich stets Silber in einer reaktionsfähigen, mehr oder weniger kolloiden Form bilden, welches auch bei dem von mir nachgeprüften Oxalat und Phosphat nach starker Schwärzung im Lichte sehr leicht löslich in Salpetersäure war. Behandelt man ein der-

[1]) Lottermoser, „Anorganische Kolloide", Stuttgart 1901, S. 35 u. f.; ferner Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. 59.

artiges Gemisch von z. B. Silberoxalat und dem durch Belichtung aus ihm entstandenen Silber mit Salzsäure, so bildet sich wiederum Chlorsilber, welches mit einem Teil des reduzierten Silbers Photochlorid bildet. Erst die Überführung in das in unbelichtetem Zustande gegen Entwickler relativ widerstandsfähige Haloidsalz gestattet den Entwicklungsprozeß, während die leicht reduzierbaren Oxalate usw. sich nicht wesentlich verschieden rasch entwickeln ob sie belichtet sind oder unbelichtet. Daraus erklärt sich auch das von Lea (aaO. S. 59) beschriebene Experiment, dem er eine besondere Beweiskraft für seine Anschauung zuschreibt. Er belichtet ein mit einem beliebigen Silbersalze (nicht Haloiden) präpariertes Papier und macht dann mit einem in Halogenwasserstoff getauchten Glasstabe eine Zeichnung darauf. Alsdann badet er das Papier in Salpetersäure und erhält bei der Entwicklung die Zeichnung schwarz auf weißem Grunde.

Der in den vorstehenden Ausführungen gegebene Nachweis, daß das latente Lichtbild und die Photohaloide als Adsorptionsverbindungen der Haloide mit kolloidem Silber aufzufassen sind, bedarf noch einiger ergänzenden Erklärungen.

Mein entscheidender Versuch über die Bedingungen der Vereinigung von Halogensilber mit Silber verlangte das Silber in kolloider Form. Von diesem Zustande des Silbers kann aber in allen Fällen der Leaschen Darstellungsmethoden nicht ohne weiteres die Rede sein. Am wenigsten bei der Herstellung von Photochlorid durch Chlorierung von Silberblech, wie es bei den Photochromien nach Becquerel u. a. benutzt wird, aber auch alle Darstellungsmethoden der Photosalze, die auf der Zuführung von Halogen zu ausgefälltem Silber beruhen, können nicht einfach als identisch mit der Entstehung durch bloße „Anfärbung" angesehen werden. In dieser Beziehung sind für die Frage nach der Natur der Photohaloide insbesondere die Untersuchungen von Heyer[1]) von Bedeutung, da dieser seine „Subhaloide" fast durchweg durch Chlorierung von ausgefälltem Silber darstellte. Die rein chemischen Versuche des genannten Autors erstreckten sich zunächst

---

[1]) Friedrich Heyer, „Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid". Inaug.-Diss., Leipzig 1902.

darauf, Subhaloide synthetisch herzustellen, wobei Heyer von Silber ausgeht, das er aus Silbernitrat mit Formaldehyd + Natriumkarbonat reduzierte. Als Oxydationsmittel bewährte sich am besten alkalische Hyperbromit-Lösung. Diese lieferte violette Zwischenprodukte, doch läßt Heyer es unentschieden, ob ein Subhaloid oder eine feste Lösung von Ag in AgBr vorliegt. Dieselbe Reserve befolgt Heyer bezüglich des aus dem Guntzschen Fluorür dargestellten Silberhaloides. Er erhält aus diesem ein „Silbersubchlorid", aus welchem Salpetersäure zwar annähernd die Hälfte Silber herauszieht, das aber trotzdem dunkel gefärbt bleibt. Heyer weist darauf hin, daß dieser Rest den einzigen Unterschied darstelle in dem Verhalten einerseits des Subchlorides, andererseits eines Gemenges von Ag und AgCl. Von weiteren Versuchen Heyers interessiert uns hier die Behandlung von Ag, „Ag_2Cl" und AgCl mit abgestuften Chlorierungsmitteln. Weder konnte AgCl zu Ag_2Cl reduziert, noch Ag zu Ag_2Cl oxydiert werden. Aus elektrochemischen Messungen schließt Heyer ferner, daß die freie Energie von $Ag + AgCl = Ag_2Cl$ von Null nicht wesentlich unterschieden ist. Da ferner die Totalenergie desselben Vorganges, wie das Guntz nachgewiesen hat, ebenfalls kaum von Null unterschieden sei, so findet Heyer, daß kein Grund vorhanden sei, die Existenz von Subchloriden anzunehmen entgegen allen früheren Behauptungen.

Für die Frage des latenten Bildes, bezw. des Photohaloides, ist besonders der Schlußsatz der Heyerschen Arbeit von Wichtigkeit: „Wohl aber muß man bemerken, daß dieses (das oben gesperrt gedruckte) nicht gilt bezüglich eines kleinen Restes, der sich z. B. ergibt, wenn man das Guntzsche Chlorür mit HNO_3 oder $Fe_2(SO_4)_3$ behandelt. Die Substanz bleibt gefärbt und die Analyse ergibt annähernd die Zusammensetzung AgCl. Um diesen Rest zu oxydieren, hat man viel stärkere Oxydationsmittel nötig, wie das hervorgeht aus den Angaben Carey Leas über die Beständigkeit seines Photochlorides oder aus Luthers Versuchen, geschwärztes AgCl auszubleichen. Dieser Rest käme dann auch wohl bei dem latenten Bilde in Frage, und ob da nun feste Lösung anzunehmen ist, ob da vorhandenes Ag_2Cl erst bei Anwendung von noch schwächeren Oxydations- bezw. Trennungsmitteln nachzuweisen ist,

das vermögen erst exaktere und reichlichere Versuche als die vorliegenden zu entscheiden."

Alles in allem gibt also auch die Arbeit von Heyer keinen Entscheid darüber, weder ob Subhaloide wirklich als solche existieren, noch wie die Photohaloide konstituiert sind. Da die Untersuchung von Heyer auf Anregung und unter der Ägide Luthers ausgefürt wurde,[1] so darf man wohl annehmen, daß ihr wichtigstes Schlußergebnis auch nicht in Widerspruch zu den neueren Anschauungen dieses ausgezeichneten Forschers steht, der in seinen schönen Untersuchungen über umkehrbare photochemische Vorgänge[2] bekanntlich der Subhaloidtheorie neue Stützen gegeben hatte.

Aus den Heyerschen Versuchen geht auch hervor, daß selbst bei der Behandlung des Silbergels mit oxydativ wirkenden Chlorierungsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid, immer nur eine meist sehr geringe Menge von Photochlorid entsteht, indem das chlorierende Mittel stets nur an der äußersten Oberfläche wirken kann. Dies macht sich besonders bei der Chlorierung von Silberblech, wie es in der Photochromie nach Becquerel verwendet wird, bemerkbar. Nach Becquerel[3] ist die stärkere violette Photochloridschicht auf seinen Silberplatten für die Photochromie nur $^{1}/_{1500}$ mm dick. Die Chlorierungsmittel werden also auch auf diesen Metallplatten unter vorübergehender Bildung von reinem Chlorsilber Verhältnisse schaffen, in denen sich weiteres Silber mit dem AgCl zu Photochlorid verbinden kann. Der Bildungsvorgang des Photochlorides ist hier zwar nicht so durchsichtig wie bei der direkten Adsorption von Silber in kolloider Form durch die Gele der Haloidsalze, doch scheint mir dies kein hinreichend triftiges Argument gegen die Auffassung auch dieser Photohaloidformen als Adsorptionsverbindungen zu involvieren.

Die Abhängigkeit der Bildung der Photosalze von dem physikalischen Zustande der Komponenten, der in der Geschichte des latenten Bildes wie meistens auch der „Subhaloide" so gut wie

---

[1]) Siehe Heyer, aaO., Schlußwort auf S. 64.

[2]) Archiv. f. wiss. Photogr., Bd. II, S. 35.

[3]) Eder, Handb. d. Photogr., 2. Aufl., 6. Heft, 1895, S. 28; Zenker, Lehrb. d. Photochromie, Braunschweig 1900, S. 49. Auch Wiener [Eders Jahrb. f. 1896, S. 66] macht ähnliche Angaben.

völlig außer acht gelassen worden ist (vergl. S. 81), ist für den in der neueren Kolloidchemie Bewanderten schon ohne weiteres ein überzeugendes Argument für die Adsorptionsnatur jener Verbindungen. Diese Abhängigkeit zeigt sich nun auch in den folgenden Versuchen des Verfassers, die ich im Verfolge einiger Darstellungsmethoden der Photohaloide nach Lea anstellte.

Übergießt man das aus der Dextrinsilberreduktion nach Lea (s. S. 48) durch Ausfällung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Silbergel nach gründlicher Waschung mit verdünnten Lösungen von Bromkalium (1—10 Proz. KBr), so erleidet die fein suspendierte Substanz sofort eine auffallende Veränderung. Die Suspension flockt aus, ändert die Farbennuance und läßt sich anfänglich gut auswaschen. Nach längerer Waschung findet aber, ganz wie bei den Gelformen der Silberhaloide (s. S. 62 u. f.) eine deutliche Peptisation des schwarzen Silbers statt und ein Teil des Gels geht in kolloide Lösung. Übergießt man in diesem Zustande das noch sich absetzende Silbergel mit Salpetersäure, so bildet sich unter Weglösung des reinen Silbers eine erhebliche Menge eines schön violett gefärbten Photobromides. Das Bromsalz muß also mit größter Leichtigkeit von dem Silbergel adsorbiert werden. Es ist hierbei ohne Belang, ob das Silbergel die von seiner Ausfällung her noch vorhandene, nicht auswaschbare geringe Säuremenge noch enthält, ob diese neutralisiert wurde, oder ob gar die Mischung stark alkalisch gemacht wurde. Verwendet man bei diesem Versuche eine konzentrierte Lösung von Bromid (50 proz. KBr), so findet nicht etwa eine verstärkte Wirkung der im ersten Versuche benutzten verdünnten Lösung, sondern gar keine Adsorption statt. Das Silber setzt sich bei dem Zusatze der Bromidlösung viel langsamer ab, es tritt bei dem Auswaschen keine Peptisation ein und es erfolgt auch keine Bildung von Photobromid, höchstens entstehen nur ganz geringe Mengen. Würde bei der Behandlung des Silbers mit Bromid sich ein rein chemischer Vorgang vollziehen, also eine Bromierung des Silbers, die in den stark verdünnten (es genügen 0,1 Proz. KBr. auf die Mischung!) und besonders in den alkalischen Lösungen schon höchst unwahrscheinlich wäre, so sollte mit zunehmender Konzentration die Wirkung eine energischere werden, nicht aber die Reak-

tion völlig hintangehalten werden. Auch bei der analogen Behandlung des Silbergels mit Chlorid zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der Wirkung von der Konzentration des Chlorsalzes.

Die anscheinend paradoxe Tatsache, daß mit erhöhter Konzentration eine Verminderung der Reaktion zwischen dem Silbergel und den Haloidsalzen zu konstatieren ist, erklärt sich nun offenbar wieder dadurch, daß infolge der großen Konzentration der Elektrolyte eine tiefgehende Veränderung des Silbergels eintritt, wodurch dessen Adsorptionsfähigkeit aufgehoben oder wenigstens bedeutend herabgemindert wird. Dies geht aus weiteren Versuchen zur Gewißheit hervor.

Es wurde zu einem Vergleiche mit dem ausgesprochen kolloiden Gel des Silbers eine Form dieses Metalls hergestellt, der die so charakteristische physikalische Eigenschaft der Gele völlig abzugehen scheint. Zu 50 ccm 10proz. Silbernitratlösung wurde zuerst die zur Bildung der auch im Emulsionsprozeß verwendeten „Silberoxydammoniaklösung“ erforderliche Menge Ammoniak (sp. Gew. 0,91) und dann 20 ccm 40proz. Formaldehydlösung zugesetzt. Das sofort teils als Spiegel, zum größeren Teile aber als hellgrauer Niederschlag sich ausscheidende Silber wurde mit der Reduktionslösung zuerst noch einige Minuten lang gekocht und dann gründlich gewaschen.

Das so gewonnene hellgraue Silber zeigt die bei dem vorher beschriebenen Versuche konstatierte Adsorptionsfähigkeit für Haloidsalze und die daraus offenbar folgende Bildung von Photohaloid nun in keiner Weise mehr, auch längere Digestion mit konzentrierter Kaliumbromidlösung ließ keinerlei Wirkung in diesem Sinne mehr erkennen. Es ist in dem verwendeten schwarzen Silbergel lediglich die Gelstruktur maßgebend, nicht etwa, wie man einwenden könnte, die Gegenwart des Schutzkolloids Dextrin, denn auch von derartigen Beimischungen freie Gele zeigen die zur Bildung von Photobromid führende Adsorptionsfähigkeit für Haloide. Auch ist es nicht erforderlich, das Silber in Gelform mit den Haloiden zusammenzubringen, sondern die direkte Ausfällung der Sole des Silbers mit verdünnter Bromsalzlösung führt zu demselben Ziele. Es wurden zu diesen Versuchen sowohl die Ferrozitratreduktion, als auch die dextrinhaltige und durch Alko-

holausfällung zwar von der Hauptmenge des Alkalis befreite, immerhin aber noch stark alkalische kolloide Silberlösung verwendet. Die Ausfällung dieser Lösungen mit verdünnten Bromkaliumlösungen führte zunächst stets zu einem schwarzen schwammigen Silber, das nach längerer Waschung Peptisation zeigte und bei der Behandlung mit Salpetersäure violettes Photobromid hinterließ. Wurde hingegen die Ausfällung der Sole mit großen Mengen konzentrierter Bromsalzlösung vorgenommen, so zeigte sich wiederum weder Peptisation, noch bildete sich Photobromid.

Wie vorauszusehen war, ist die Ausfällungsart bezw. die chemische Natur des Reduktionsmittels nur von indirektem Einflusse auf die Neigung des Silbers, Photobromid zu bilden. Selbst das durch das Dextrin stark „geschützte" Silbergel verliert seine Neigung, durch Adsorption von Bromid Photobromid zu bilden, wenn durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das schwarze Silber in hellgraues umgewandelt ist. Reduziert man, wie Heyer (aaO.), Silbernitrat mit Formaldehyd und Natriumkarbonat (gleiche Volumina 10proz. $AgNO_3$, 10proz. Na_2CO_3 und 40proz. Formaldehyd), so wird das zuerst sich ausscheidende Silberkarbonat erst zu schwarzem Silber reduziert und kann in diesem Zustande ausgewaschen werden. Erwärmt man aber die Mischung, so bildet sich sehr bald wieder das hellgraue Silber. Die schwarze Form zeigt wieder die Adsorptionsfähigkeit für Haloidsalze mit ihren geschilderten Folgen, die graue nicht mehr. Auch die Reduktion von Silberlösung mit Eisenoxalat führt zu einem Silber, das zwar zuerst rein schwarz ist und in diesem Falle auch die in Rede stehenden Reaktionen zeigt, das aber beim Erwärmen sehr leicht mit dem Übergang in die helle Silberart jene charakteristischen Folgen der Gelstruktur verliert.

Von dem so gewonnenen Gesichtspunkte aus, daß die Bildung der Photohaloide auch erfolgt, wenn noch kolloides Silber, einerlei ob in Sol- oder in Gelform, Haloidsalze adsorbiert und dann eine Behandlung mit Salpetersäure vorgenommen wird, lassen sich nun eine ganze Reihe der von Carey Lea aufgefundenen Darstellungsmethoden der Photohaloide unserem Verständnis näher bringen. Es kommt bei allen Reaktionen in der Hauptsache darauf an, daß das Silber in möglichst ausgesprochen kolloider Form entsteht und

in solchen Fällen genügt die während oder nach der Reduktion vorhandene geringe Menge eines beliebigen Haloidsalzes, um die Bildung einer Adsorptionsverbindung zu ermöglichen. Ein derartig adsorbiertes Neutralsalz hat bei einer alsdann eintretenden Lösung der Hauptmenge des Silbers eine außerordentliche Neigung, offenbar dieselbe Art von Adsorptionsverbindung zwischen dem entstehenden Bromsilber und einem Teil des vorhandenen Silbers zu bilden wie ein vorhandenes Bromsilbergel mit kolloidem Silber. Ganz ähnliche Verhältnisse beschrieb ich (s. S. 110 u. f.) bei der Adsorption von Thiosulfat u. a. durch das Silbergel. Der intimere Vorgang bei dieser Art von Vereinigung entzieht sich allerdings unserer Kenntnis.

Nach diesen Ausführungen wird man eine Reihe der von Carey Lea beschriebenen Methoden zur Gewinnung der Photosalze unter dem Gesichtspunkte zu betrachten haben, ob das Vorhandensein von kolloidem Silber bei der betreffenden Reaktion wahrscheinlich ist. Dies ist nun in der Tat der Fall zunächst in dem Kapitel bei Lea (l. c. S. 26), das die Überschrift trägt: „Photochlorid durch Einwirkung von Alkalien und oxydierbaren organischen Substanzen.“ Hier finden wir schon unter ähnlichen Körpern das Dextrin als Reduktionsmittel in alkalischer Lösung, welches er später (s. S. 48) auch zur Darstellung seines kolloiden Silbers verwendete. Auch das daran sich anschließende Kapitel (aaO. S. 27) läßt erkennen, daß die Bildung eines kolloiden Silbers die wichtigste Voraussetzung für die Entstehung des Photochlorides ist.

Wir sehen nämlich durchweg Reduktionsmethoden bevorzugt, die nicht graues, sondern schwarzes Silber liefern, so die Reduktion in alkalischer oder besser in ammoniakalischer Lösung. So führt die Reduktion mit neutralem Eisenvitriol, wodurch gleich graues Silber gebildet wird, nicht zu Photochlorid, wohl aber, wenn das Silbernitrat in Ammoniak gelöst war oder die Eisenvitriollösung mit Alkalihydraten versetzt wurde. Auch die Reduktion des Silbernitrates mit dem Oxalatentwickler führt bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure und darauf mit Salpetersäure zu Photochlorid. Das Eisenoxalat reduziert zunächst schwarzes Silbergel, wodurch es sich, wie Carey Lea in seinen Untersuchungen über das kolloide

Silber (aaO. S. 92) erwähnt, von dem Zitrat und dem Tartrat auffällig unterscheidet, die ja das Sol bilden. Worauf dieser Unterschied beruht, ist noch nicht untersucht worden, doch ist aus der Entwicklung photographischer Platten bekannt, daß Eisentartrat und -zitrat viel weniger energische Reduktionsmittel sind als das Eisenoxalat.

In der Deutung des Bildungsvorganges der Photohaloide muß man besonders vorsichtig sein, wenn es sich um die Reduktion von Silberhaloiden handelt. So habe ich in einer Abhandlung „Über die Bildung von kolloidem Silber bei der Reduktion des Bromsilbers“ [1]) die Entstehung von Photobromid bei diesem Versuche falsch gedeutet, wie mir eine spätere Versuchsreihe zeigte. Ich hatte aaO. Bromsilber mit dem gewöhnlichen Oxalatentwickler reduziert, mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung basischen Eisenoxydsalzes das Reduktionsprodukt gewaschen und dann bei der Behandlung mit Salpetersäure Photobromid erhalten. Als ich einige Zeit später den Versuch wiederholte, erhielt ich nur so geringe Spuren von Photobromid gegenüber den früher festgestellten 4—6 Proz., daß ich unbewußte kleine Änderungen in den Versuchsbedingungen annehmen mußte, wie sie bei so diffizilen Vorgängen des öfteren vorzukommen pflegen, da man über anscheinend nebensächliche Dinge nicht immer genau Buch führt. Ich mußte lange nach der Ursache des Unterschiedes in den Versuchsbedingungen suchen, bis ich endlich fand, daß es von entscheidender Bedeutung ist, daß man gleich nach der Reduktion die Mischung mit Schwefelsäure ansäuert. Unter der Voraussetzung, daß die Bildung des Photobromides bereits bei der Reduktion eintritt, war diese auffallende Wirkung des Ansäuerns gleich nach der Reduktion, anstatt, wie ich es bei späteren Versuchen getan hatte, erst bei den weiteren Auswaschungen, nicht verständlich. Ich habe lange suchen müssen, was die Ursache jenes Einflusses war, bis ich feststellte, daß die Bildung des Photobromides in dem angegebenen Versuche nicht bei der Reduktion selbst erfolgt, sondern daß sie sekundär aus der gemeinsamen Wirkung des noch vorhandenen Eisensalzes, der durch die Reduktion ge-

[1]) Photogr. Korresp. 1907, S. 570.

gebildeten Brom-Ionen und der zugesetzten Schwefelsäure auf das Reduktionsprodukt resultiert. Wäscht man nämlich nach der Reduktion des Bromsilbers mit Eisenoxalat zuerst mit reinem Wasser gründlich aus, so entsteht bei der Behandlung mit Salpetersäure keinerlei Photobromid. Übergießt man das reduzierte Silber mit einer Mischung von Bromsalz, Kaliumferridoxalat und verdünnter Schwefelsäure, so beobachtet man sogleich den Übergang des Silbers in eine erheblich dunklere Farbe, und bei der Auflösung des Silbers in Salpetersäure hinterbleibt ziemlich viel blauviolettes Photobromid. Systematische Versuche zeigten, daß tatsächlich alle jene drei Substanzen zur teilweisen Überführung des durch Eisenoxalat reduzierten Silbers in Photobromid notwendig sind und daß offenbar aus der gemeinsamen Wirkung des Eisenoxyd- und des Bromsalzes freies Brom entsteht, welches Photobromid bildet. Das neutrale Kaliumferridoxalat ist hierzu nicht imstande, weil der Ferrioxalkomplex sehr fest ist, so daß keine Ferri-Ionen zugegen sind, die aber bei Zusatz der Schwefelsäure frei werden.[1])

Noch interessanter zeigt sich diese sekundäre Bildung der Photohaloide in Methoden, die anscheinend schon bei der Reduktion von Normalhaloiden primär oder intermediär Photosalz liefern, in einer Darstellungsmethode, die Carey Lea[2]) als die beste zur Gewinnung von Photochlorid bezeichnet. Lea reduziert eine Lösung von AgCl in Ammoniak mit Ferrosulfat. Lea gibt keine Mengenverhältnisse an, doch gelingt die Reaktion in folgender Weise: Das aus 10 g Silbernitrat erhaltene AgCl wurde nach dem Auswaschen in 70 ccm NH_3 (sp. Gew. 0,91) gelöst und dann 50 g Eisenvitriol in 150 g Wasser zugegeben. Es entsteht momentan ein dichter schwarzer Niederschlag, Nach 15 Minuten wurde das Gemisch mit Schwefelsäure angesäuert, wonach sich sofort ein schmutzig-rotes Photochlorid zeigte. Nach wiederholtem Auswaschen gab dieses Photochlorid an konz. Salpetersäure keine Spur von Silber mehr ab. Bei der starken Reduktionskraft einer alkalischen Eisenoxydullösung sollte man annehmen, daß Chlorsilber zu wenigstens einem großen Teile reduziert worden wäre.

---

[1]) Vergl. die Theorie des Eisenentwicklers von Abegg, Archiv. f. wiss. Photogr., Bd. II, S. 77.

[2]) Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, S. 19.

Dies ist aber keineswegs der Fall, denn bei der Auflösung des gründlich gewaschenen Photochlorides in Thiosulfat hinterblieb nur so wenig Silber, daß gar kein Niederschlag, sondern nur eine dunkle Trübung von dem Silber ein Anzeichen gab.

Dieser Befund ließ mich vermuten, daß auch bei der Reduktion der ammoniakalischen AgCl-Lösung ein Vorgang sich abspielen würde, der ähnlich dem bei der Reduktion des Bromsilbers mit Eisenoxalat verlaufe, wie er oben geschildert wurde.

Es wurde also in einem Parallelversuch das reduzierte Chlorsilber zunächst so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Cl mehr gab. Die Prüfung des Waschwassers auf Cl-Ionen zeigt deutlich, daß eine ganz beträchtliche Menge des Chlorsilbers reduziert worden sein muß, die in keinem Verhältnis zu der geringen im Photochlorid des erst beschriebenen Versuches adsorbierten Silbermenge zu stehen schien. Behandelt man die ausgewaschene Mischung von reduziertem Silber mit den Eisenoxyden mit Schwefelsäure, so scheidet sich zuerst braunes Silber ab, das sich bei stärkerer Säuremenge infolge des Vorhandenseins von Ferri-Ionen bis auf eine sehr geringe Menge von Photochlorid auflöst. Es beweist dieser Versuch schlagend, daß das AgCl vollständig zu Ag reduziert wurde, daß sich bei dem Zusammenlassen des Silbergels mit den entstandenen Ferri-Ionen und dem vollständigen ursprünglichen Halogenmaterial aber fast vollständig wieder Chlorsilber bildete, als die Mischung angesäuert wurde.

In ganz analoger Weise verläuft eine der von Lea angegebenen Methoden zur Darstellung von Photobromid.[1]) Hier tritt die sekundäre Bildung, wir sie im vorhergehenden Versuche statt hatte, noch deutlicher in die Erscheinung. Da sich AgBr nur in geringer Menge in NH_3 löst, so entstand bei der Reduktion einer ammoniakalischen AgBr-Lösung nur eine geringe Menge Photobromid. Lea schlug daher folgenden Weg ein. Er reduziert eine Lösung von 6 g Silbernitrat in 200 g Wasser, die mit NH_3 bis zur Klärung versetzt wurde, mit einer Lösung von 12 g Eisenvitriol in ebenfalls 200 g Wasser, gibt dann 4 g NaOH und alsdann 5 g KBr zu. Darauf säuert er wieder mit Schwefelsäure an und erhält das Photosalz. Auch

[1]) Carey Lea, aaO., S. 36.

hier bildet sich zunächst Silber in einer kolloiden Form und das gebildete Eisenoxydsalz führt in Verbindung mit dem Bromsalz und der Säure das Silber in Bromsilber über, dem eine geringe Menge von Ag adsorbiert bleibt. Da Lea hier weniger als die dem verwendeten Silbersalz äquivalente Menge (diese wäre 6,1 g) an Bromsalz zufügt, zeigt sich bei diesem Versuch in Salpetersäure lösliches Silber. Den Gehalt an „Subbromid" findet auch Lea bei diesem Experiment gering (0,98 Proz.). Wenn man das Photobromid mit Thiosulfat behandelt, entsteht wieder nur eine dunkle Trübung, die auch nur eine geringe Silbermenge andeutet. Vergl. hierzu S. 95.

Bei der so besonders wichtigen Darstellungsmethode der Photohaloide durch direkte „Anfärbung" der Normalhaloide mit kolloidem Silber ist auch der physikalische Zustand des Silberhaloides von großer Bedeutung, wie a priori zu erwarten war. Wir sahen bei der Besprechung der Peptisation der Silberhaloidsalze (S. 67), daß die Fähigkeit des ausgefällten Brom- und Jodsilbers, unter dem Einflusse der entsprechenden Halogensalze oder von Ammoniak bei Gegenwart von Gelatine zu homogenen Emulsionen peptisiert zu werden, in hohem Grade von der Beschaffenheit der Gele abhängig ist. Wir müssen also, wie bei anderen Körpern, die in kolloider Form existieren, auch bei den Silberhaloiden unterscheiden zwischen eigentlichen Gelen und denjenigen ebenfalls amorphen Modifikationen der chemisch gleich zusammengesetzten Körper, die der bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung nicht mehr zugänglich sind, weil ihnen die eigentümliche Mikrostruktur der Gele abgeht. Die Gele des Jod- und Bromsilbers verhalten sich nun auch ganz verschieden gegen die Anfärbung durch kolloides Silber, je nachdem das Haloidsalz frisch ausgefällt oder einige Minuten lang gekocht ist; die gekochten Haloide ließen sich nur ganz schwach anfärben, während die unter ganz gleichen Verhältnissen erzeugten nicht gekochten Niederschläge sich intensiv rot- und blauviolett färbten.

Auch die aaO. beschriebenen andern Einflüsse bei der Entstehung der Niederschläge von Brom- und Jodsilber, welche die nachfolgende Peptisation innerhalb der Gelatine verhinderten, machen sich in deutlichster Weise bei der Anfärbung mit kolloidem

Silber geltend. Hierbei erstreckt sich die Parallele auch auf das Chlorsilber, dessen völlige Peptisation mir allerdings nicht gelungen ist.

Die Anfärbungsmöglichkeit aller drei Silberhaloide mit kolloidem Silber zu Photohaloid, d. h. zu der gegen Salpetersäure beständigen Adsorptionsverbindung, wird so gut wie vollständig aufgehoben, wenn die Niederschläge mit Silberoxydammoniak erzeugt wurden. Wie bei der Peptisation bei Gegenwart von Gelatine bedarf das Bromsilber nur weniger Minuten zur Umwandlung in die nicht mehr erheblich anfärbbare Form, während das Jodsilber hierzu etwa eine Stunde gebrauchte; Chlorsilber erlitt hingegen die Veränderung durch das Ammoniak wieder in kurzer Zeit. Auch die Anfärbung durch wirkliche Farbstoffe, wie z. B. durch Erythrosin, hängt außerordentlich von der Gelstruktur des Bromsilbers ab, wodurch sich auch wohl die notorisch sehr verschiedene Neigung verschiedener Emulsionen zur optischen Sensibilisierung herleiten mag.

Es verdient hier erwähnt zu werden, daß die durch direkte Anfärbung der Gele von Jod- und Bromsilber mit kolloidem Silber gewonnenen „Photosalze", die nach der erforderlichen Behandlung mit Salpetersäure recht grobkörnig sind, unter dem in Kapitel V (S. 62 u. f.) geschilderten Einflusse peptisierender Halogen-Ionen sich in Gelatine auch zu feinen Emulsionen verteilen ließen. Der Vorgang vollzieht sich nicht so rasch wie bei der Peptisation der ungefärbten Salze; so war für Photobromid meistens eine halbe, für Photojodid anderthalb bis zwei Stunden bei einer Temperatur von 40—50° erforderlich. Für Experimente mit den auch rein photographisch interessanten Photohaloiden ist diese Methode zur Gewinnung dieser Verbindungen in sehr fein verteilter homogener Form wertvoll. Bei Chlorsilber gelang es mir, eine direkte Emulgierung seines Photosalzes zu erreichen, was bei den andern Photohaloiden anscheinend nicht möglich ist.

Versucht man die direkte Anfärbung des Chlorsilbers mit kolloidem Silber innerhalb der Gelatine zu vollziehen, so stößt man zunächst auf die Schwierigkeit, daß bei Verwendung von nur wenig Gelatine das zur Chlorsalzgelatine gesetzte Silberhydrosol ausflockt, bei stärkerer Gelatinekonzentration aber auch das Chlorsilber, selbst bei Verwendung von Silberoxydammoniak, zu fein-

körnig und das Silber kolloid gelöst bleibt. Unter diesen Umständen tritt keine Vereinigung von AgCl und Ag ein, weil hier die oben S. 74 geschilderten Verhältnisse ins Spiel treten.

Nun wird das Carey Leasche Dextrinsilber durch Silbernitrat in einer durch Ammoniak leicht wieder peptisierbaren Form niedergeschlagen. Zu Silberoxydammoniak läßt sich daher das Silberhydrosol zumischen, ohne auszuflocken. Aber das so als Kolloid gewissermaßen „gefangene" Silber blieb beim Zusatze zur Chlornatriumgelatine auch im Solzustande; die Gelatine „schützte" vor der Vereinigung mit dem emulgierten Chlorsilber. Zum Ziele gelangte ich endlich, indem ich die Ausflockung von AgCl + Ag gleichzeitig eintreten ließ durch Zusatz von größeren Mengen Schwefelsäure zur Gelatinelösung.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

a) 5 g Gelatine + 200 ccm Wasser + 10,5 g NaCl; hierzu wurde eine Mischung von 100 ccm Wasser + 40 ccm konz. Schwefelsäure gegeben.

b) 30 g Silbernitrat + 200 ccm Wasser + NH_3 (spez. Gew. 0,91) bis zur Klärung; hierzu wurden 30 ccm der durch Ausfällen mit Alkohol von der Hauptmenge der Elektrolyten befreiten Leaschen Dextrinsilberlösung (mit 5 proz. Ag) gegeben.

Lösung b) von 20° C. wurde in die 60° warme Lösung b) gegossen und ergab eine homogene, hellbraungefärbte Emulsion, deren Korngröße sich mikroskopisch ähnlich der einer Diapositivplatte erwies. Fügt man dieser Emulsion eine Lösung von 60 g Gelatine in 200 ccm Wasser zu, so läßt sich dieselbe nach dem Erstarren in gewöhnlicher Weise auswaschen und auf Glas gießen. Diese hellbraungefärbten Platten werden beim Baden in Chromsäure, Salpetersäure, Eisenalaun, Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Persulfat leicht von dem überschüssigen nur beigemengten Silber befreit und liefern schöne, rosarot bis hellila gefärbte Photochloridgelatine, welche dann gegen die Oxydationsmittel und die Chloride beständig ist. Man kann den Prozeß der Herstellung dieser Platten vereinfachen, wenn man das überschüssige Silber schon vor dem Auswaschen der Emulsion entfernt. Als Mittel hierzu eignet sich am besten das Ammoniumpersulfat, von dem man nach Zusatz der konzentrierten Gelatinelösung 20 g zufügt. Die hellbraune

Emulsion geht dann nach 10—15 Minuten langem Stehen in die schöne Rosafarbe über und kann dann nach dem Erstarren gewaschen und gegossen werden.

Die Photohaloide, die, wie wir im vorstehenden sahen, aus den Normalhaloiden des Silbers sowohl durch Belichtung wie durch rein chemische Reduktion oder auch durch direkte Adsorption von kolloidem Silber durch Halogensilber entstehen können, sind an sich wieder photochemischen Veränderungen unterworfen. Sie stellen ja, wie Carey Lea bereits erkannte, die Substanzen dar, auf denen Becquerel, Poitevin u. a. ihre Photochromien erzeugten und es wurde oben schon angedeutet, daß man das Verhalten der Photohaloide gegen das Spektrum dem Verständnis näher bringt, wenn man die Adsorption des kolloiden Silbers durch das Halogensilber ganz wie die Anfärbung durch einen Farbstoff auffaßt. Während das reine Chlorsilber in der Hauptsache nur blauviolett empfindlich ist, wird es durch die „optische Sensibilisierung" mit kolloidem Silber je nach den zahlreichen Möglichkeiten der spektralen Absorption dieser Verbindungen für Lichtstrahlen aller Wellenlängen mehr oder weniger sensibel. Die spektrale Empfindlichkeit der Photohaloide ist also leicht verständlich.

Ebenso ist durch die grundlegenden Untersuchungen Wieners die physikalische Seite der Frage gelöst worden, warum bei der Belichtung der Photohaloide sich das Spektrum in cum grano salis richtigen Farben abbildet. Über den chemischen Vorgang hierbei, über den sich die Forscher der neueren Zeit in einen eigentlich ungerechtfertigten Gegensatz zu den älteren setzten, habe ich eingehende Studien veröffentlicht, die aber nicht in den Rahmen dieses Buches gehören und auf die ich daher nur kurz verweisen will. [1]) Als Hauptergebnis dieser meiner Untersuchungen zur Photochemie der Photohaloide und der Theorie der Poitevinschen Photochromie sei nur hervorgehoben, daß die Ausbleichung der Photohaloide in den roten und gelben Strahlen des Spektrums bei Gegenwart von Oxydationsmitteln in der Tat auf einer Oxydation des adsorbierten Silbers beruht, wie es Poitevin,

[1]) Photogr. Korrespondenz 1907, S. 377 u. f.

Becquerel und ihre ersten Nachfolger ganz richtig annahmen, während Zenker[1]) ohne stichhaltige Gründe diese Annahme perhorreszierte, obgleich sie mit seiner rein physikalischen Theorie nicht etwa kollidierte, sondern vielmehr die notwendige Ergänzung derselben bildete.

Die verhältnismäßig große Oxydationsfähigkeit der Photohaloide, auf der die Poitevinsche Photochromie mit ihren Varianten beruht, tritt, wie ich in einer andern Abhandlung[2]) beschrieb, ganz besonders bei dem Photojodid in die Erscheinung. Es genügen außerordentlich geringe Mengen von Säuren oder Oxydationsmitteln, um das Silberphotojodid im Lichte rasch auszubleichen. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure in starker Verdünnung (1 ccm der konzentrierten Säuren auf 100 ccm Wasser), ferner auch Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat, ja sogar Zitronensäure sind imstande, das im Photojodid adsorbierte Silber unter dem Einflusse von Sonnenlicht in wenigen Minuten völlig aufzulösen. Diese große Neigung der Photohaloide, das in ihnen adsorbierte Silber unter der Mitwirkung des Lichtes auflösen zu lassen, ist um so interessanter, als die sonst so große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel ja ihre am meisten charakteristische Reaktion ist.

Die Möglichkeit, ein auf rein chemischem Wege erzeugtes Photobromid durch Peptisierung mit Brom-Ionen in Gelatine wieder zu einer Emulsion zu verteilen, ist auch zur Entscheidung der Frage von Bedeutung, ob das Vorhandensein von adsorbiertem Silber allein genügt, um die chemische Entwicklung des photographischen Bildes in die Wege zu leiten. Da ja auch die Silberhaloide je nach ihren physikalischen Verhältnissen sehr verschieden rasch durch die Entwicklerlösungen reduziert werden[3]), so wäre es immerhin möglich, daß noch andere Momente außer dem Silberkeim bei der Entwicklung mitspielten, wie etwa die von Arrhenius nachgewiesene Änderung der elektrischen Leit-

[1]) W. Zenker, Lehrbuch der Photochromie. Neu herausgegeben von B. Schwalbe, Braunschweig bei Vieweg 1900.

[2]) Photogr. Korresp. 1907, S. 538.

[3]) Vergl. meine Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit des Bromsilberhydrosols und die Natur des chemischen Schleiers in: Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 122 u. f.

fähigkeit der Silberhaloide durch die Belichtung.[1]) In dieser Beziehung liegen bereits verschiedene Versuche vor, so von Abegg und Herzog[2]), von Herm. Weiß[3]), von dem Verfasser[4]), doch beschränken sich alle diese Versuche natürlich darauf, einen Metallkeim mit der Oberfläche des Bromsilbers in Berührung zu bringen, und ihr teilweise negatives oder zweifelhaftes Ergebnis ist daher nicht von überzeugender Bedeutung für die wichtige Frage, ob man dem durch die Belichtung entstandenen Silberkeim allein die Auslösung der Entwicklung zuschreiben darf. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man reines Photobromid der Entwicklung unterwirft. Dies ist nun nur innerhalb einer regelrechten Emulsion möglich, da auch in Gelatine nur mechanisch verteilte Silberhaloide allerhand störende Unregelmäßigkeiten bei der Reduktion zu zeigen pflegen. Die Peptisation ist nun eine vortreffliche Methode, um das grobflockige Photobromid wie auch das zum Vergleich notwendige normale Bromsilber in den emulgierten Zustand zu bringen.

Es wurde das AgBr-Hydrosol aus 5 g $AgNO_3$ + 20 ccm einer kolloiden Ag-Lösung (mit 5 proz. Ag) mit Schwefelsäure ausgefällt und dann mit Salpetersäure vom überschüssigen Silber befreit. Es entstand so blauviolettes Photobromid, das nach gründlichem Auswaschen mit 250 ccm 10 proz. Gelatinelösung + 10 ccm 10 proz. KBr-Lösung peptisiert wurde, wodurch eine makroskopisch völlig homogene rosenrot gefärbte Photobromid-Emulsion entstand.[5]) Zum Vergleich wurde eine Emulsion von reinem Bromsilber in genau

[1]) Eders Jahrbuch f. 1895, S. 201.

[2]) Archiv f. wiss. Photogr., Bd I, S. 114.

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. LIV, 3. Heft, 1906, S. 328.

[4]) Photogr. Korresp. 1901, S. 145 u. f.

[5]) Der Farbenumschlag des flockigen blauvioletten Photobromides in rosenrot ist nicht unwichtig; vergl. S. 54. Auch verdient erwähnt zu werden, daß durch die Peptisierung die feste Adsorption des Silbers durch das AgBr keine Änderung erfährt, denn auch nach der Peptisation ist das Photobromid widerstandsfähig gegen Salpetersäure. Endlich will ich nicht unterlassen, zu bemerken, daß die Menge des adsorbierten Silbers in jener Photobromidschicht nur gering ist, denn nach der Auflösung das Bromsilbers in Thiosulfat bleibt eine nur wenig Silber andeutende Gelbfärbung zurück. Wenn man die außerordentlich günstigen Bedingungen zur Adsorption gerade bei der gemeinsamen Ausfällung der Hydrosole von AgBr und Ag, wie sie bei der Darstellung des

derselben Weise hergestellt und zwar wurde dieses, um möglichst andere Momente, die einen verschleiernden Einfluß ausüben könnten, mit kontrollieren zu können, nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure zuerst auch noch mit Salpetersäure behandelt, der annähernd diejenige Menge Silbernitrat zugefügt war, die bei der Herauslösung des überschüssigen Silbers bei der Herstellung des Photobromides entstehen mußte. Die beiden selbstverständlich bei inaktinischem Lichte hergestellten Emulsionen wurden nach dem Erstarren durch Waschen von dem zur Peptisierung verwendeten Bromkalium befreit und dann wurden in bekannter Weise Trockenplatten daraus hergestellt. Bei der chemischen Entwicklung ergab sich das Resultat, daß die reine Bromsilberemulsion fast völlig klar blieb, während die Photobromidplatte sich sofort vollständig schwärzte. Es genügt also in der Tat das adsorbierte Silber allein, um die chemische Entwicklung einzuleiten.

Anhang: Photozyanid und Photorhodanid.

Die Ähnlichkeit des Vorganges der Vereinigung von Halogensilber und kolloidem Metall mit dem Färbevorgange ist durchweg so übereinstimmend, daß man die Photosalze einfach als mit Silber angefärbte Silberhaloide bezeichnen kann. Es ließ sich daher vermuten, daß auch andere unlösliche Silbersalze Photosalze bilden würden.

In der Tat bilden Cyansilber und Rhodansilber auch die den Photohaloiden entsprechenden Verbindungen. Man stellt zu diesem Zwecke am besten die Hydrosole von Cyansilber und Rhodan-

emulgierten Photobromides statt hatte, berücksichtigt, so ist der geringe Silberrückstand bei dem Fixieren sehr merkwürdig und steht, wie auch der oben S. 96 geschilderte Befund bei der Reduktion der ammoniakalischen AgCl-Lösung mit Ferrosulfat anscheinend in Widerspruch mit den von Carey Lea durchschnittlich gefundenen hohen Prozentzahlen. — Auch nach Günther („Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber“, Inaug.-Dissert., Nürnberg 1904, S. 34) ist die beim Herauslösen des Halogensilbers aus den Photosalzen mittelst Ammoniak hinterbleibende Silbermenge sehr gering. Günther bemerkt: „Die ungemein feine Verteilung des oft nur in ganz geringen Mengen, besonders bei hochchlorierten Photochloriden ausgeschiedenen Silbers dürfte jedenfalls die Ursache gewesen sein, warum manche Forscher wie Berzelius annahmen, daß die im Lichte gebildeten dunklen Halbchlorsilberprodukte ganz in Ammoniak, Thiosulfat oder Cyankalium löslich seien.“

silber her, indem man jedesmal die Lösung von 1 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser zu einer dem Silbersalz äquivalenten Menge von Cyankalium bezw. Rhodankalium in ebenfalls 500 ccm Wasser zufügt. Die weißen Hydrosole werden hierauf mit 10 ccm Silberhydrosol (5 proz. Ag) versetzt und das Solgemisch dann mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure ausgeflockt.

Die bräunlich gefärbten Gele werden hierauf mit Salpetersäure von dem nur beigemengten Silber befreit und es entsteht ein sehr schön rosarot gefärbtes Photocyanid und ein ziegelrotes Photorhodanid. Man erhält die Photosalze des Cyansilbers und des Rhodansilbers auch durch direkte Anfärbung mit kolloidem Silber. Es ist in diesem Falle besonders darauf zu achten, daß die günstigen Bedingungen für die Entstehung eines Gels innegehalten werden. Man vermeide daher einen erheblichen Überschuß des Cyanids bezw. des Rhodanids über die dem Silbersalz äquivalente Menge, fälle die Niederschläge in kalter Lösung aus und setze dann gleich das kolloide Silber zu. Bei kurzem Kochen verbindet sich das kolloide Silber in wenigen Minuten, bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Nacht. Der größte Teil des Silbers muß, wie oben, wieder mit Salpetersäure entfernt werden.

Das Photocyanid ändert am Tageslicht verhältnismäßig rasch seine Farbe in Blauviolett, das Photorhodanid dagegen ändert nur langsam und wenig die Farbe.

VII. Adsorption von Halogen durch die Silberhaloid-Gele; Solarisation und Abklingen der Lichtwirkung.

Wie schon Carey Lea[1]) gefunden hat, ist Jodsilber imstande, Jod zu adsorbieren. Noch deutlicher als durch die einfache

[1]) „Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea“, neu herausgegeben von Lüppo-Cramer; Verlag von Th. Steinkopff, Dresden 1908, S. 41.

Entfärbung einer alkoholischen Jodlösung durch Schütteln mit Jodsilber kann man dies beobachten, wenn man die blaue Jodstärkelösung zu diesem Versuche benutzt, die durch frisch gefälltes Jodsilbergel sofort gänzlich entfärbt wird.

Nun hat F. W. Schmidt mit einiger Sicherheit nachgewiesen, daß ein Trijodid des Silbers existiert. Im Anschluß an eine Untersuchung „Über einige cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers“[1]) erwähnt Schmidt, daß die Konstitution der Trihalogenwasserstoffsäuren als der von Curtius entdeckten Stickstoffwasserstoffsäure (N_3H) analog aufzufassen sei.

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH \qquad\qquad \begin{matrix} J \\ \| \\ J \end{matrix} \!\!> JH$$

Stickstoffwasserstoffsäure Trijodwasserstoffsäure.

„Wenn z. B. die Trijodide wirklich Salze einer Trijodwasserstoffsäure vorstellen, so müssen dieselben durch doppelte Umsetzung sich gewinnen lassen. Man würde u. a. durch Umsetzung von Kaliumtrijodid mit Silbernitrat zu dem bis jetzt noch unbekannten Silbertrijodid gelangen.

Bringt man nun Kaliumtrijodid in wäßriger oder alkoholischer Lösung zusammen mit Silbernitrat, gleichfalls gelöst in Wasser oder Alkohol, so entsteht sofort ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher getrocknet einen der Formel I_3Ag ziemlich nahekommenden Silbergehalt aufwies. Der Körper ist übrigens nur sehr schwer in trocknem Zustande zu erhalten, außerdem ist der schwarzbraune Niederschlag sowohl wie das gelbe Jodsilber leicht löslich in Kaliumjodidlösung; wird diese Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt, so scheidet sich wieder der schwarzbraune Niederschlag ab.“

Diese Feststellung von Schmidt hat neuerdings Eder[2]) als auch für den photochemischen Zersetzungsvorgang des Jodsilbers wertvoll aufgefaßt, worin ihm später Homolka[3]) folgte. Eder nimmt an, daß der photochemische Zersetzungsvorgang des AgJ ein

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. IX (1895), S. 418.

[2]) Eders Jahrbuch f. 1905, S. 88.

[3]) Photogr. Korresp. 1907, S. 117.

umkehrbarer Prozeß sei, der nach folgendem Reaktionsschema verlaufe:

$$5\ AgJ \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} AgJ_3 + 2\ Ag_2J.$$

Wenn man auch wirklich die Existenz des Silbertrijodides annimmt, so spricht die bloße Existenz desselben natürlich in keiner Weise dagegen, daß die von Carey Lea beobachtete Aufnahme von Jod durch das Jodsilber nur eine Adsorptionsverbindung ist. Die Adsorption der Gele ist ja eine so allgemeine Eigenschaft, daß man sie immer eher annehmen wird als zweifelhafte chemische Verbindungen, zumal die Menge von Jod, die bei jenem Versuche von Carey Lea vom Jodsilber aufgenommen wird, sehr klein und natürlich außerhalb aller stöchiometrischen Verhältnisse liegt.

Auch Brom wird vom Bromsilber unverkennbar adsorbiert. Versetzt man 800 ccm Bromsilberhydrosol (mit ca. 1 g AgBr) mit 2 ccm gesättigtem Bromwasser, und flockt dann das Bromsilber durch Zusatz von 50 ccm konz. Schwefelsäure aus, so zeigt das ausfallende Gel eine viel stärker gelbliche Farbe als die ohne Bromzusatz ausgeflockte Parallelmischung. Nach gründlichem Auswaschen läuft das mit Brom erhaltene Gel viel weniger rasch im Lichte an. Auch durch seine peptisierende Wirkung auf das Bromsilber zeigt das freie Brom die charakteristische Folge einer Adsorption. Die Adsorption des Broms durch das Bromsilbergel läßt sich auch durch die Jodstärke-Reaktion nachweisen, wenn man das Gel in konzentrierter Bromkalium-Lösung auflöst. — Sogar die bei der Peptisierung des Bromsilbers innerhalb der Gelatine durch Brom-Ionen stattfindende Wirkung äußert auch freies Brom. (Vergl. S. 63 u. f.)

Die Adsorption von Brom durch das Bromsilbergel ist zweifellos von Bedeutung für die Theorie der Solarisation. In meinem Buche „Photographische Probleme“[1]) habe ich den Nachweis geliefert, daß von allen Erklärungen des Phänomens der Solarisation nur eine Tatsache als Anhaltspunkt übrig bleibt, die nämlich, daß das bei lang andauernder Belichtung abgespaltene Brom in irgend

---

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme“, Halle 1907, S. 138.

einer Weise bei der Entwicklung, und zwar sowohl bei chemischer wie bei physikalischer, die Abscheidung des Silbers verhindert. Wie diese Störung der Entwicklung vor sich geht, darüber läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen, immerhin muß festgehalten werden, daß das Brom weder aus der Schicht hinausdiffundiert, noch von dem Bindemittel aufgenommen wird. Sobald man durch Zusatz eines bromabsorbierenden Körpers wie z. B. Natriumnitrit oder Silbernitrat zur Bromsilberschicht dem Brom Gelegenheit gibt, im Moment seiner Abspaltung durch das Licht absorbiert zu werden, tritt keine Solarisation mehr ein, obgleich die Bromabspaltung dadurch enorm beschleunigt wird.

Diese Tatsache spricht auch gegen die überhaupt etwas kühnen Hypothesen Homolkas,[1]) der annimmt, daß das normale latente Lichtbild aus einem Gemenge von Silberperbromid und Silbersubbromid besteht und der Vorgang der Solarisation dadurch zustande kommt, daß bei fortschreitender Belichtung immer mehr von jenem sonderbaren Gemisch zweier ziemlich hypothetischer Körper sich bildet, wodurch der Gehalt an chemisch unverändertem Bromsilber, welches zur normalen Entwicklung nötig ist, immer mehr verringert werde.

Die eigenartige Adsorption des durch Lichtwirkung abgespaltenen Halogens durch den lichtempfindlichen Körper tritt in weit deutlicherer Weise bei den Jodiden, besonders bei den Jodiden des Quecksilbers, in die Erscheinung.[2]) Am besten zeigt sich jene Erscheinung bei sehr feinkörniger Quecksilberjodür-Gelatine. Dieselbe wird im Lichte tiefschwarz, die Reaktionen zeigen, daß eine Spaltung in Hg und J eintritt, und nach einiger Zeit erfolgt (bei Lichtausschluß) eine völlige Umkehrung des Prozesses: es bildet sich das Jodür wieder zurück. Durch Erhitzung und besonders leicht bei Gegenwart von Wasser tritt die Ausbleichung der im Lichte geschwärzten Schicht momentan ein. Das bei der Belichtung abgespaltene Jod entfernt sich also nicht etwa aus der Schicht, sondern wird von dem Quecksilber oder vielleicht auch von noch unverändertem Jodür zurückgehalten.

---

[1]) Photogr. Korresp. 1907, S. 167.

[2]) Vergl. Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. 1907, S. 130.

Daß diese Adsorption eine sehr feste ist, beweist besonders die Tatsache, daß bei direkter starker Erhitzung nicht etwa Jod entweicht, sondern im Gegenteil eine sofortige Wiedervereinigung zu Quecksilberjodür stattfindet. Ähnliche Verhältnisse liegen bei vielen sogen. Abklingungserscheinungen lichtempfindlicher Haloide vor.

VIII. Adsorptionsverbindungen des Silbergels.

Wie ich in einer Reihe von Untersuchungen [1]) dargetan habe, besteht auch die Bildsubstanz eines gewöhnlichen photographischen Negativs keineswegs aus reinem Silber. Vielmehr hinterbleibt, wenn man ein Negativ mit einem silberlösenden Agens behandelt (Salpetersäure, Chromsäure, Persulfat u. a. m.), ein erheblicher gelbbraun gefärbter Rückstand, auf den man schon a priori den Leaschen Satz bezüglich der mannigfaltigen Entstehung von Photohaloiden mutatis mutandis anwenden könnte: „Man kann ohne Übertreibung behaupten, daß die Zahl von Reaktionen, welche zur Bildung von Photochlorid führen, weitaus größer ist als jene, welche die Entstehung von normalem Silberchlorid (in unserem Falle also von Silber) herbeiführen."

Schon Luther [2]) nahm an, daß bei der Entwicklung der Bromsilbergelatine außer Silber noch ein Zwischenprodukt, sogen. Halbbromsilber oder Subbromid, entstehe, und meine Untersuchungen [3]) zeigten in der Tat, daß jener durch Weglösung des Silbers isolierte Körper sich sehr ähnlich einem Photobromid, d. h. einer festen Verbindung von Bromsilber mit Silber verhält. Er wird durch Brom und Jod ausgebleicht und das so entstandene

---

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 74.

[2]) Luther, „Die chemischen Vorgänge in der Photographie", Halle 1899, S. 69.

[3]) Photogr. Korresp. 1903, S. 272; 1905, S. 319, zusammengestellt und erweitert in: Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 74 u. f.

Brom- bezw. Jodsilber löst sich glatt in Thiosulfat, andererseits deutete auch die Lichtempfindlichkeit, welche durch Nitrit als Sensibilisator erhöht wird, auf den Bromgehalt des Produktes. Bei jeder Oxydation des Negativsilbers hinterbleibt ein mehr oder weniger großer Teil jener Substanz; auch weder saure Permanganatlösung, noch die Überführung in Ferrocyanid, noch die Chlorierung mit mascierendem Chlor oder mit Kupferchlorid vermag die Substanz des Negativs in eine in Thiosulfat völlig lösliche Form überzuführen, dagegen löst sich die ganze Negativsubstanz mit Leichtigkeit in Lösungen, die gleichzeitig ein Silberlösungs- und ein Bromsilberlösungsmittel enthalten. Solche Mischungen sind: Rhodanate + Salpetersäure oder andere Säuren, Thiosulfat oder Thiokarbamide + Ferricyankalium oder andere Oxydationsmittel, ferner auch konzentrierte Lösungen von Salzsäure, von Brom- oder Jodsalzen. Nun blieb aber bei der gewiß ganz gerechtfertigten Annahme, daß jener Negativentsilberungsrückstand ein Photohaloid sei, eine für verschiedene weitere Schlußfolgerungen wichtige Frage ungelöst.

Der in beschriebener Weise nach Entfernung des Silbers hinterbleibende Rest der Negativsubstanz ist in außerordentlich hohem Grade von dem vor der Entsilberung verwendeten Fixiermittel abhängig: der Rückstand ist sehr minimal nach dem Fixieren in konzentrierten Bromsalzlösungen, während er nach dem gewöhnlichen Fixieren in Thiosulfat am stärksten ist; nach der Herauslösung des Bromsilbers mittelst Ammoniak oder Cyankalium hinterbleibt ebenfalls ein Rückstand, der nicht unerheblich schwächer als nach der Fixierung in Thiosulfat ist. Läßt man vollends auf das noch unfixierte Negativ Silberlösungsmittel einwirken, so bleibt nur ein sehr geringer und nach dem dann darauffolgenden Fixieren meistens kaum direkt mehr sichtbarer Rückstand.

Da nun ein chemischer Einfluß des Thiosulfates auf das Bromsilber oder das Silber des Negativs, der zu einem unlöslichen Körper führen könnte, um so unwahrscheinlicher war, als auch in stark saurer Thiosulfatlösung, in der nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes die Zersetzung der Thiosulfatverbindungen unter den obwaltenden Umständen schwer denkbar ist, der Vorgang in seinem Einflusse auf die Menge des Entsilberungsrückstandes nicht verändert schien, so fragte es sich, aus welchem

Grunde die Menge jener Verbindung nach der Fixierung in Thiosulfat größer als nach der Weglösung des Bromsilbers mit Ammoniak oder in Cyankalium ist. Daß die Herauslösung des Bromsilbers mittelst Bromsalzlösung den größten Teil jener Variante des Photobromides zerstört, erschien hingegen nicht auffallend, wie dies auch Eder[1]) bezüglich des primär in Bromammonium fixierten latenten Bildes hervorhebt.

Untersuchungen über die Adsorptionsfähigkeit des Silbergels scheinen auch diese Frage in genügender Weise zu klären.

Das für diese Versuche erforderliche Gel des Silbers wurde nach der Leaschen Methode (s. S. 48) durch Reduktion von jedesmal 14 g Silbernitrat mit Dextrin und Natronhydrat und darauffolgende direkte Ausfällung des kolloiden Silbers mit 30 ccm konz. H_2SO_4, verdünnt mit 100 ccm Wasser, gewonnen. Da in dem so ausfallenden Silbergel Dextrin oder auch Oxydationsprodukte desselben adsorbiert bleiben, die eine starke Schutzwirkung auf die Beständigkeit des Gels ausüben, so kann man zum Zweck des guten Absetzens und Auswaschens, nachdem die Hauptmenge der elektrolythaltigen überstehenden Lösung durch Dekantieren entfernt ist, den Niederschlag mit Wasser ruhig auf 50° jedesmal erwärmen und auch mit heißem Wasser auswaschen. Auf diese Weise gelingt ein Auswaschen des Silbergels bis zur genügenden Freiheit von Schwefelsäure, die bei den nachfolgenden Reaktionen Komplikationen bewirken könnte, in wenigen Stunden. Das Silber bleibt braunschwarz und zeigt seine kolloide Natur, indem eine Probe nach längerem Stehen mit stark verdünntem Ammoniak sich völlig wieder zu einem braunen Sol peptisierte. Da auch das Silbergel in den photographischen Schichten in einem Schutzkolloid eingebettet ist, sind die organischen Bestandteile in dem auf die angegebene Weise erhaltenen Silbergel für die Entscheidung unserer Frage kaum von störendem Einflusse, immerhin wird das aus dem Dextrinsilber gewonnene Gel geeigneter sein als die mittelst Eisensalzen reduzierten Silbersole, in denen adsorbiert bleibende Eisensalze wohl leichter eine störende Nebenwirkung ausüben könnten.

[1]) Eder, Handb. d. Photogr. I. Bd. 2. Teil (Photochemie), Halle 1906, S. 295.

Das Silbergel adsorbiert nun erhebliche Mengen von Thiosulfat, sowie auch von Cyankalium und Rhodansalzen. Es macht keinen merklichen Unterschied, ob man die wahrscheinlich trotz des gründlichen Waschens im Gel adsorbiert bleibenden Spuren von Säure dadurch unschädlich macht, daß man der Suspension Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion zufügt, ob man neutrales oder stark mit Bisulfit versetztes Thiosulfat verwendet. Das Quantum Silbergel aus den 14 g $AgNO_3$ wurde in 300 ccm Wasser durch Schütteln verteilt und dann mit 50 ccm Natriumthiosulfatlösung (purissimum von Merck) 1 : 4, welche vorher mit 5 g Kaliummetabisulfit angesäuert war, versetzt. Es tritt momentan eine Veränderung der braunschwarzen Farbe des Silbergels in reines Schwarz und eine Zusammenflockung ein. Nach kurzem Stehen wurde das Gel wieder abfiltriert und gewaschen. Die Waschungen wurden noch lange fortgesetzt, nachdem auch die Waschwässer schon keine Reaktion auf Thiosulfat (Erwärmen mit Silbernitrat im Überschuß) mehr ergaben. Alsdann wurde das Gel mit einer Mischung von je 100 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und Wasser übergossen. In wenigen Augenblicken löst sich das Silber auf unter Zurücklassung eines schwarzen Körpers in nicht unbeträchtlicher Menge, der in Salpetersäure der angegebenen Konzentration ganz unlöslich ist. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure löst sich dieser Rückstand in konz. Salzsäure, indem zuerst Chlorsilber sich niederschlägt, welches sich im Überschuß der Säure löst. Die salzsaure Lösung riecht stark nach Schwefelwasserstoff. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich Schwefelsilber, je nach der Verdünnung als Niederschlag oder als kolloide Lösung aus. Ausgefälltes Schwefelsilber verhält sich genau so bei der Behandlung mit Salzsäure. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß bei der Behandlung des Silbergels mit Thiosulfat + Bisulfit zwar kein Silbersulfid entsteht, daß aber Thiosulfat adsorbiert wird, das natürlich bei der Lösung des Silbers mit Salpetersäure nach Maßgabe der adsorbierten Quantität Thiosulfat Schwefelsilber bilden muß. Auch durch direkte Extraktion des mit Thiosulfat behandelten Silbergels mit konzentrierter Salzsäure kann man dem Gemische Schwefelsilber entziehen.

Auch an Negativen läßt sich durch Behandlung mit konzen-

trierter Salzsäure oder mit Schwefelsäure angesäuerter konzentrierter Bromkaliumlösung eine offenbar analoge Veränderung vollziehen, die sich an dem Entsilberungsrückstand bemerkbar macht. Derselbe war auffallend heller, wenn die in Thiosulfat fixierte Platte mit jenen Haloidlösungen behandelt worden war, indem auch hier jedenfalls das adsorbierte Thiosulfat + Silber unter Einwirkung der Säuren zu Silbersulfid umgewandelt wird, welches durch das überschüssige Haloidsalz in Halogensilber übergeführt wird.

Wie mit Thiosulfat, so bildet das Silbergel auch mit Cyankalium und Rhodankalium Adsorptionsverbindungen, so daß bei der Lösung des Silbers in Salpetersäure Cyansilber bezw. Rhodansilber zurückbleibt, doch ist die Menge erheblich geringer als die des Schwefelsilbers bei der analogen Thiosulfatreaktion.

Auch bei der kolloiden Silber-Gelatine findet die Bildung einer Adsorptionsverbindung des Silbers mit Thiosulfat statt, die sich sofort beim Baden in Thiosulfatlösungen durch einen Farbenumschlag bemerkbar macht und deren Schwefelgehalt nach dem Auswaschen der Schicht und der Weglösung des Silbers durch Chromsäure oder Persulfat eine deutliche Dunkelfärbung bewirkt. Hierbei ist es wiederum gleichgültig, ob das Thiosulfat neutral oder stark mit Bisulfit versetzt war. Bisulfit allein hat keine derartige Veränderung zur Folge. Schon 1903 [1]) beobachtete ich bei einer Untersuchung über die Konstitution des entwickelten photographischen Negativs, daß auch primär fixierte und dann physikalisch entwickelte Chlorbromsilber-Gelatineplatten durch Thiosulfat verändert wurden; es ist dies offenbar derselbe Vorgang wie bei der aus dem kolloiden Dextrinsilber nach Lea hergestellten Silbergelatine (s. S. 51); in allen Fällen handelt es sich wohl um eine durch das Schutzkolloid verlangsamte und bis zu einem gewissen Grade ganz verhinderte mit einer Adsorption verbundene Zusammenlagerung der Solteilchen.

Die nachgewiesene Adsorption von Thiosulfat durch das Gel des Silbers läßt ohne weiteres verstehen, daß der Negativentsilberungsrückstand nach der Fixierung in Thiosulfat stärker ist

---

[1]) Photogr. Korresp. 1903, S. 272.

als nach der Fixierung in Bromiden oder Ammoniak. Daß hierbei kein etwa verschieden gearteter Bromsilberlösungsvorgang eine Rolle spielt, zeigten besondere Versuche. Mit Eisenoxalat entwickelte Sensitometerskalen wurden teils in 50proz. Bromkaliumlösung, teils in Ammoniak fixiert. Nach gründlichem Waschen und dann kurzem Baden in Thiosulfat + Bisulfit wurden die Platten abermals gewaschen und neben den Kontrollplatten, die nur in KBr bezw. NH_3 fixiert waren, mittelst 2proz. Chromsäure vom Silber befreit. Es zeigte sich dann eklatant, daß das Thiosulfatbad eine besonders bei der in KBr fixierten Platte auffallende Wirkung ausgeübt hatte. Die in KBr fixierte Platte zeigte nur geringe Spuren des Bildes mehr, während die mit Thiosulfat nachbehandelte noch den größten Teil der Skala in ziemlicher Deckung in hellbrauner Farbe zeigte. Die in NH_3 fixierte Platte zeigte auch noch den größten Teil der Skala, doch war auch bei dieser Schicht die Deckung merklich schwächer als bei der hernach noch mit Thiosulfat behandelten. Auch nach der Fixierung in CNK ist die Deckung des Entsilberungsrückstandes etwas geringer als nach der Fixierung in Thiosulfat.

Es zeigen diese Versuche, die ich alle in zahlreichen Parallelreihen stets mit übereinstimmendem Resultate wiederholte, daß tatsächlich eine Adsorption der Fixiermittel durch das Silber des Negativs erfolgt. Reine Gelatine adsorbierte, wie ich der Vollständigkeit halber erwähne, kein Thiosulfat in nachweisbarer Menge.

Dafür, daß die Einwirkung des Thiosulfates auf das zuerst in Bromsalzlösung fixierte Negativ keine chemisch verändernde ist, spricht auch die Tatsache, daß bei längerer Einwirkungsdauer bis zu einer Stunde kein stärkerer Entsilberungsrückstand blieb als nach nur 1—2 Minuten langem Baden. Auch Cyankalium wird noch in erheblicher Menge von dem Silber des zuerst in Bromsalz fixierten Negativs adsorbiert, denn der nach der Fixierung in Bromiden bei der Entsilberung hinterbleibende Rückstand wird ganz bedeutend stärker, wenn man das Bild nach dem Auswaschen des Bromides kurz in 5proz. CNK-Lösung badet, wiederum gründlich auswäscht und dann entsilbert.

Da sich meine Untersuchungen über die Natur des Negativ-Entsilberungsrückstandes zum größten Teil auf die normalerweise

in Thiosulfat fixierten Negative bezogen hatten, erschien es angebracht, das dieser Substanz beigesellte Schwefelsilber für sich allein jenen Reagenzien auszusetzen. Bromsilbergelatineplatten von feinem Korn (Diapositivplatten) wurden durch kurzes Baden in verdünnter Schwefelammoniumlösung in schwarzbraunes Schwefelsilber umgewandelt, die Schicht gründlich gewaschen und Teile derselben mit den zu prüfenden Reagenzien behandelt. Es zeigte sich hierbei, daß das Schwefelsilber sich in all jenen Agenzien und Kombinationen mit Leichtigkeit auflöst, welche auch das nach der Fixierung in NH_3 erhaltene reine „Photobromid" lösen. Kalte Salpetersäure löst das Schwefelsilber nicht, wohl aber konzentrierte Salzsäure, wie schon oben einmal erwähnt, konzentrierte Jodkaliumlösung, Bromkaliumlösung (etwas anzusäuern), Farmerscher Abschwächer, wie auch die Kombination von Ferricyankalium mit Rhodanammonium oder Thiokarbamid, Rhodanammonium + Salpetersäure in früher[1]) angegebenen Verhältnissen. Auch Persulfat, welches an sich nicht imstande ist, das Silbersulfid zu oxydieren, tut dies sofort, wenn man Rhodanammonium oder Thiokarbamid zufügt. Auch konzentrierte Kupfervitriollösung löst das emulgierte Ag_2S auf.

Es ist hiernach verständlich, daß die in Thiosulfat fixierten Negative, trotzdem sie außer der nach der Fixierung in Cyankalium oder Ammoniak bei der Entsilberung ungelöst bleibenden Adsorptionsverbindung von Silber + Bromsilber bezw. Cyansilber noch Schwefelsilber hinterlassen, doch sich gegen die Lösungsmittel ebenso verhalten, wie die mittelst Cyankalium oder Ammoniak vom Bromsilber befreiten Negative.

Auf die interessanten Abschwächungsvorgänge übt die Gegenwart des im ursprünglichen Negativ unauswaschbar adsorbiert bleibenden Thiosulfates keinen im Prinzip entscheidenden Einfluß aus, denn meine Untersuchungen zeigten einerseits, daß die Persulfatabschwächung auch nach der Fixierung in Ammoniak oder Cyankalium bei den Sensitometerfeldern der größten Deckung beginnt, andererseits erwähnte ich,[2]) daß bei sehr feinkörnigen Chlor- oder Bromsilberemulsionen auch in unfixiertem Zustande die Persulfatabschwächung in den Lichtern beginnt.

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 102.

[2]) Photogr. Korresp. 1907, S. 136, Nachschrift.

In dem Abschnitt über die Adsorptionsverbindungen der Gelatine (S. 133 u. f.) habe ich den Nachweis geliefert, daß zwar Thiosulfat selbst nicht von der Gelatine adsorbiert wird, daß aber die beim photographischen Fixierprozeß entstehenden Bromsilber-Thiosulfat-Komplexverbindungen, sobald das Verhältnis des Thiosulfates zum Bromsilber unter eine gewisse Zahl herabsinkt, als unauswaschbare Silberverbindungen in der Gelatine zurückbleiben.

Auch das Silbergel der Negative nimmt offenbar Bromsilber aus der Thiosulfatlösung auf und zwar macht sich dies mit steigender Konzentration des Fixierbades an Bromsilber stärker bemerkbar. Fixiert man Sensitometerskalen nach der Entwicklung mit Eisenoxalat einerseits in reiner 20proz. Thiosulfatlösung, andererseits in je 100 ccm Thiosulfatlösung, in der 1—4 g Bromsilber vorher aufgelöst wurden, so hinterbleibt bei späterer Weglösung des Silbers ein mit dem Gehalte des Fixiermittels an Bromsilber erheblich stärker werdender Rückstand bei der Entsilberung. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man das Silber mit Ammoniumpersulfat weglöst. Während nach der Fixierung in reiner Thiosulfatlösung die Abschwächung in Persulfat rasch und vollständig erfolgt, ging der Silberlösungsvorgang nach dem Fixieren in stark Bromsilber-haltigem Bade außerordentlich träge vor sich, so zwar, daß die Lösung des Silbers erst nach $^1/_2$ Stunde langsam einsetzte. Zweifellos spielt dieser Umstand in der Praxis der Abschwächung mit Ammoniumpersulfat eine erhebliche Rolle. Wenn zur Fixierung der betreffenden Negative ein bereits stark mit Bromsilber angereichertes Fixierbad benutzt wurde, so gelingt die Abschwächung mit Persulfat manchmal überhaupt nicht. Auch die Gegenwart von Bisulfit im Fixierbad scheint hierbei eine Rolle zu spielen, indem dieses die Löslichkeit des Bromsilbers in Thiosulfat bedeutend herabsetzt. Da aber eine nachträgliche Behandlung eines derartigen mit Bromsilber beladenen Silbergels mit reiner Thiosulfatlösung das adsorbierte Bromsilber teilweise wieder entfernt, so empfiehlt es sich in der photographischen Praxis, ein infolge seiner Gradationsverhältnisse zur Persulfatabschwächung bestimmtes Negativ noch einmal in reiner Thiosulfatlösung nachzufixieren, ehe man die Abschwächung vornimmt. Wie zu erwarten war, spielen die geschilderten Einflüsse des Fixierbades bei einer nachträglichen

Abschwächung mit Farmerscher Lösung (Thiosulfat + Ferricyankalium) keine Rolle.

Auch wenn man die Fixierung der Negative in CNK vornimmt, macht es einen großen Unterschied, wenn man in dem CNK zuerst Bromsilber auflöst; auch in diesem Falle verläuft der spätere Abschwächungsvorgang mit Persulfat bedeutend träger.

Der Negativ-Entsilberungsrückstand wird also bestehen aus Silber, dem nach der Fixierung in Cyankalium Cyansilber + Bromsilber, nach der Fixierung in Thiosulfat Bromsilber + Schwefelsilber adsorbiert ist.[1])

An dieser Stelle möchte ich nicht die Bemerkung unterlassen, daß der oben wenigstens indirekt geführte Nachweis eines Schwefelgehaltes des Negativentsilberungsrückstandes mit der Prechtschen sogenannten „Schwefelsilberkeim-Theorie" nicht viel gemeinsam hat. Precht[2]) nimmt an („Die Hypothese ist nützlich", sagt der Autor), daß „bei jeder Auflösung von Bromsilber in Thiosulfat eine schwer lösliche Silberverbindung entsteht", die er später,[3]) wenigstens in bezug auf das latente primär fixierte Bild, als Schwefelsilber deutet. Nun löst sich Bromsilber, wenn nur die genügende Menge Thiosulfat verwendet wird, zweifellos völlig in demselben, außerdem ist es mehr als wahrscheinlich, daß bei der Behandlung des Silbergels mit Thio-

---

[1]) Nachträglich fand ich, daß auch Thiokarbamid und Thiosinamin von dem Silbergel des gewöhnlichen Negativs so stark adsorbiert werden, daß die Abschwächung mit Persulfat mindestens so stark verzögert erscheint, wie bei der Nachbehandlung des zuerst in KBr fixierten Bildes mit Thiosulfat. Hier zeigt sich eine bemerkenswerte Analogie zu der auf Seite 50 erwähnten „vergiftenden" Wirkung der Thiokarbamide bei der in der „Katatypie" verwerteten Verzögerung dieser Substanzen auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch das Silber oder Platin des Bildes. Der Einfluß jener Substanzen einerseits auf die bloße katalytische Wirkung, andererseits auf den chemischen Angriff durch ein Oxydationsmittel, ist wohl wesensgleich, zumal er sich ja beim Cyankalium wie beim Schwefelwasserstoff wiederholt.

[2]) Archiv f. wissensch. Photogr., Bd. II, 1901, S. 71; vergl. hierzu meine Ausführungen: Photogr. Korresp. 1901, S. 359 u. f.; ferner Eders Handb., I. Bd., II. Teil, 3. Aufl., Halle 1906, S. 295.

[3]) Ebenda, S. 8; ferner auch S. 155.

sulfat, besonders bei Gegenwart von Bisulfit, noch keinerlei chemische Umsetzung, sondern lediglich eine Adsorption des Hyposulfites selbst stattfindet. Im übrigen geben die Adsorptionsverbindungen des Silbers, wie wir im Vorstehenden sahen, auch die von Precht ohne zwingenden Grund für seinen Schwefelsilberkeim reservierte Reaktion, d. h. sie zeigen die Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure, auch wenn sie niemals mit Schwefel in Berührung kamen. (Entwicklung mit Eisenoxalat, Fixierung mit Cyankalium, Ammoniak oder Bromiden.)

Der in dieser Abhandlung gelieferte Nachweis, daß die eigentümliche Substanz, die nach Entfernung des löslichen Silbers in einem photographischen Negativ übrig bleibt, aus einer Adsorptionsverbindung besteht, scheint mir nun endlich auch die letzte Unklarheit zu beseitigen, die noch bei der Deutung des Abschwächungsvorganges mit Persulfat und andern Silberlösungsmitteln übrig blieb.

Der anscheinend paradoxe, zuerst bei Persulfat beobachtete Vorgang, daß dieses Silberlösungsmittel zuerst das Negativ dort angreift, wo am meisten Silber sich befindet, ja, daß es die dichtesten Stellen des Bildes unter Umständen sogar fast vollständig weglöst, ehe noch die schwächeren Lichteindrücke und selbst der chemische Schleier irgendwie tangiert werden, hat schon zu den sonderbarsten Hypothesen geführt. Chemiker suchten der seltsamen Sache mit eigentümlichen Reaktionen, Physiker mit ebenso unmöglichen Diffusionsvorgängen nahe zu kommen. An der Art, wie die verschiedenen Autoren sich den Prozeß in ihrer Vorstellung zurechtzulegen suchten, kann man, wie ich glauben möchte, beinahe erkennen, ob der betreffende mehr Physiker oder mehr Chemiker ist. Die ungezwungene Art, auf die sich jener Vorgang „kolloidchemisch“ verstehen läßt, fügt den übrigen Beispielen der so fruchtbaren Anwendungsmöglichkeit der Kolloidchemie auf die photographischen Probleme ein lehrreiches neues zu.

Daß zum Verständnis des Abschwächungsvorganges die mit der Stärke des Lichteindruckes variierende Zusammensetzung der Bildsubstanz selbst ausreicht, habe ich in meinen mehrfach zitierten „Photographischen Problemen“ eingehend besprochen. Es fragte sich nur noch, warum die schwächeren Teile

des Negativs, „die Schatten“, mehr von jener bromsilberhaltigen Nebensubstanz enthielten als die „Lichter“. Da es sich nun lediglich um Adsorptionsvorgänge handelt, bei denen die Struktur des adsorbierenden Gels die größte Rolle spielt, so brauchen wir nur anzunehmen, daß die viel rascher entwickelten „Lichter“ ein weniger ausgeprägtes kolloides Gelgerüst besitzen als die langsamer entwickelten und durch das Schutzkolloid Gelatine sozusagen mehr „verdünnten“ schwächeren Bildpartien. Für die Richtigkeit dieser Erklärung sprechen schon rein photographische Tatsachen. Wie ich in eingehenden Studien über den dichroitischen Schleier und die Pseudosolarisation [1]) nachgewiesen habe, führt die langsame Reduktion unbelichteter Silberhaloidschichten zur Bildung von Silber in rein kolloidem (Sol) Zustande, während das normale Silber des photographischen Bildes die schwarze Gelform zeigt. Die beiden Silberformen schließen sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig aus („Pseudosolarisation“). Wie bei der Bereitung der reinen Sole hängt nun die Struktur der Silbergele innerhalb der Gelatine natürlich in hohem Grade von dem Vorgange der Reduktion des Bromsilbers ab und es scheint mir leicht verständlich, daß wie in den Extremen, die sich bei der Pseudosolarisation repräsentieren, auch bei der gewöhnlichen Entwicklung der Aufbau des Silbergels von der mehr oder weniger energischen Reduktion des Bromsilbers abhängt. Das Gelgerüst der schwächer belichteten Teile wird sich also mehr dem kolloiden Zustande nähern als die rasch und kräftig hervorgerufenen „Lichter“ und demgemäß wird auch die Neigung zur Adsorption in den schwächer belichteten Bildteilen eine größere sein.

Nach den oben geschilderten Vorgängen zeichnen sich Thiosulfat, Rhodan- und Cyansalze dadurch aus, daß sie vom Silbergel sehr stark adsorbiert werden. Dementsprechend fällen diese Salze auch in relativ geringer Konzentration kolloides Silber aus seinen Lösungen aus und zwar als schwarzen flockigen Niederschlag, während andere Elektrolyte wie Na_2SO_4 und Alkalinitrate ganz beträchtlich größerer Konzentration bedürfen, um das Silber zu fällen. So wurden 50 ccm der durch Ausfällen mit Alkohol von

[1]) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme“, S. 184.

der Hauptmenge der Elektrolyte befreiten, nach Lea dargestellten dextrinhaltigen kolloiden Silberlösung (mit 5 proz. Ag) schon von 1—2 ccm der 2 proz. Lösungen von Cyanid, Rhodanid und Thiosulfat ausgefällt, während selbst bei 20 fach höherer Konzentration die Lösungen von Natriumsulfat und Kalium- oder Ammoniumnitrat nicht genügten, um das Silber als Gel vollständig niederzuschlagen. Auch das dextrinfreie Sol verhält sich gegen die Elektrolyte ähnlich, was deswegen von Wichtigkeit ist, weil hier keine Einflüsse auf ein Schutzkolloid mitspielen können. Wir finden hier also eine bemerkenswerte Analogie zu dem in Kapitel IV, S. 52 beschriebenen Verhalten von Thiosulfat, Rhodan- und Cyansalz gegenüber der kolloiden Silbergelatine. Auch noch in anderer Weise zeigen die Körper von der Gruppe des Thiosulfates, d. h. diejenigen Verbindungen, welche mit Silber unlösliche und in ihren Komplexsalzen wieder lösliche Verbindungen bilden, unter sich eine auffallende Übereinstimmung und einen Gegensatz zu andern Elektrolyten. Das Silbergel läßt sich nämlich durch jene Agenzien in Gegenwart von Gelatine außerordentlich leicht peptisieren.

Es wurde zu diesen Versuchen das aus 14 g $AgNO_3$ nach der Leaschen Dextrin-Methode gewonnene kolloide Silber[1]) mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und mit 50° warmem Wasser gründlich ausgewaschen, bis das Waschwasser keinerlei saure Reaktion mehr zeigte. Die Gesamtmenge des schwarzen Silbergels wurde zuletzt in Wasser bis auf 250 ccm Gesamtvolumen suspendiert und von dieser groben Suspension jedesmal unter gehörigem Aufschütteln ein aliquoter Teil für die Versuche entnommen. Mischt man eine solche Gelsuspension mit gleichem Volum 10 proz. warmer Gelatinelösung, so tritt nach $^1/_2$ — 1 Stunde eine völlige Peptisierung zu einem schön rotbraunen bis rein roten Sol ein. Diese Peptisation des Silbergels in Gegenwart von Gelatine erfolgt fast momentan, wenn man kleine Mengen von Thiosulfat, Rhodan- oder Cyankalium, oder auch von Chlor-, Brom- oder Jodalkali zufügt. (10 ccm Gelsuspension + 10 ccm 10 proz. Gelatine,

[1]) Auch das dextrinfreie, durch Ausfällung der Leaschen Ferrozitratreduktion mit nur einer Spur sehr verdünnter Schwefelsäure erhaltene Silbergel gab im Prinzip dieselben Peptisierungserscheinungen, wenn auch viel weniger leicht und weitgehend.

dazu 2 ccm der 10proz. Lösung der betreffenden Salze.) Andere Elektrolyte, wie Na_2SO_4 oder die Nitrate der Alkalien oder des Ammoniums sind in dieser Richtung ohne Wirkung.

Wir haben in dieser speziellen Wirkung einer bestimmten Reihe von Elektrolyten einen außerordentlich interessanten Adsorptionsvorgang, dessen Erklärung gegenwärtig noch nicht möglich ist. Besonders interessant in dieser Richtung sind auch folgende Peptisationsvorgänge. Wie schon Carey Lea gefunden hat,[1]) wird das Silbergel durch Ammoniak wie auch durch Borax bei längerer Einwirkung wieder zum Sol peptisiert. Auch Natronlauge wirkt in dieser Weise. Sonderbarerweise wird nun diese Peptisation durch Zusatz von Gelatine nicht, wie man erwarten sollte, unterstützt, sondern vielmehr vollständig verhindert. 10 ccm der oben definierten Silbergel-Suspension wurden mit 100 ccm Wasser + 50 ccm 10proz. Gelatinelösung + 5 ccm NH_3 (0,91) neben einer gleich zusammengesetzten Mischung, in der die Gelatine fehlte, bei 40—50^0 sich selbst überlassen. Die Lösung ohne Gelatine wird in 1—2 Stunden zu einem braunen Sol peptisiert, während die gelatinehaltige schwarze Suspension auch nach 12stündigem Stehen keine Veränderung zeigte. Borax und NaOH verhielten sich ähnlich. Während also Gelatine die Peptisierung durch alkalische Agenzien verhindert, verhindert z. B. auch Ammoniak die Peptisierung unter Verhältnissen, in denen die Gelatine ohne weiteren Zusatz das Gel in das Sol zurückverwandelt.

Wie auf S. 119 beschrieben, wurde das Silbergel durch bloße Erwärmung mit Gelatinelösung in kurzer Zeit peptisiert. Fügt man einer solchen Mischung Ammoniak, Borax oder Natronlauge zu, so tritt eine Umwandlung in das Sol nicht ein.

Diese Resultate mit alkalischen Agenzien ließen es als nicht unmöglich erscheinen, daß die Peptisierung des Silbergels durch saure Reaktion unterstützt werden könnte. Der Versuch bestätigte diesen Verdacht in auffälligster Weise. 10 ccm der Gelsuspension + 10 ccm 10proz. Gelatinelösung wurden bei Zusatz 1 ccm 10proz. Lösung von Schwefel- oder Salpetersäure momentan in schön rotbraune Sole umgewandelt. Auch Salzsäure, Essigsäure

---

[1]) „Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea“, herausgegeben von Lüppo-Cramer, S. 87.

und Zitronensäure beschleunigen die Peptisation des Silbergels innerhalb der Gelatine in ähnlicher Weise, während ohne Gelatinezusatz die Säuren alle ein weiteres Zusammenflocken der Silbergel-Suspension veranlassen.

Daß die Peptisierung bei Abwesenheit eines Schutzkolloides nur in alkalischer, bei Gegenwart der Gelatine aber nur in saurer Lösung erfolgt, dürfte vielleicht nicht ohne allgemeines Interesse sein.

IX. Über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine sowie anderer organischer Kolloide.

Die Gerbung der Gelatine spielt in der photographischen Praxis eine große Rolle. Es kommen außer organischen Substanzen, wie Tannin und Formaldehyd, vor allen Dingen eine Reihe von Metallverbindungen in Frage, unter denen die Alaune die größte Bedeutung haben. Zumal der Chromalaun wird wegen verschiedener Vorzüge, die er vor dem Tonerdealaun besitzt, in fast allen für photographische Zwecke bestimmten Gelatineschichten schon bei der Fabrikation verwendet. Der Effekt der Gerbung besteht in einer bedeutenden Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatineschicht, den man besonders gut bei Chromalaun mit der Quantität bis zur vollständigen Unlöslichkeit der Gallerte auch bei Siedetemperatur variieren kann. Auch während der Verarbeitung der photographischen Gelatineschichten werden die Alaune noch vielfach verwendet, besonders nach vollendetem Fixierprozeß der Platten und Papiere. Hier braucht man nicht mehr auf die Permeabilität für die verschiedenen Bäder Rücksicht zu nehmen und kann deshalb ungehindert die Schicht bis zur vollständigen Unlöslichkeit „härten", was eine große Widerstandsfähigkeit der Gelatine zur Folge hat.

Von großer Bedeutung ist ferner die Gerbung der Gelatine durch Chromoxydsalze beim sogenannten „Pigmentprozeß" und seinen verschiedenen Varianten, dem Gummidruck und fast sämtlichen photographischen Reproduktionsverfahren. Alle diese Verfahren basieren darauf, daß mit Bichromaten imprägnierte Gelatine im Lichte unlöslich wird unter Bildung von Chromoxydverbindungen, deren rein chemische Natur zuerst Eder[1]) in seiner klassischen Arbeit „Über die Wirkung des Lichtes auf die Chromate" untersucht hat. Weitere Studien über die chemische Natur der belichteten Chromgelatine haben neuerdings Lumière und Seyewetz[2]) veröffentlicht, die auch zuerst die Gerbung mit Alaunen einer eingehenden Untersuchung unterzogen, die später berührt werden wird.

In den praktisch viel verwendeten Tonungen bezw. Verstärkungen mit Uran-, Eisen- und Kupfersalzen bildet endlich ebenfalls die Gerbung der Bildschicht einen Faktor, der oft von großer Bedeutung für den Vorgang und das Resultat ist, wie dies kürzlich Sedlaczek[3]) in seiner interessanten Monographie „Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren" zuerst eingehender betont hat.

In rein theoretischer Beziehung scheinen die Vorgänge bei der Gerbung der Gelatine noch nicht in allen Punkten ganz geklärt zu sein, doch lassen sich dieselben, wie so viele andere photographische Probleme, mit den Errungenschaften der Kolloidchemie um ein gutes Stück unserm Verständnis näher bringen.

Kombiniert man mit der Erwägung, daß die Gelatine als organisches Kolloid sich in der Hauptsache nicht unähnlich den genauer studierten anorganischen Kolloiden verhalten wird, die von verschiedenen Forschern, wie z. B. Lottermoser[4]) und besonders von Wilhelm Biltz[5]) in seiner Arbeit „Über die gegen-

---

[1]) Eder, „Reaktionen der Chromsäure und Chromate auf organische Substanzen in ihren Beziehungen zur Photographie", 1878.

[2]) Eders Jahrbuch f. 1906, S. 184; vergl. dazu Eder in demselben Jahrbuch, S. 538.

[3]) Sedlaczek, „Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren", Halle 1906.

[4]) Lottermoser, „Anorg. Kolloide", Stuttgart 1901, S. 75 u. f.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1904, S. 1095.

seitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe" gefundene Gesetzmäßigkeit, daß das Fällungsvermögen der Salze gegenüber kolloiden Lösungen mit der Wertigkeit des Kations ganz auffallend wächst, daß z. B. vor allem Eisen- und Aluminiumsalze ein besonders starkes Fällungsvermögen für anorganische Kolloide zeigen, so weisen diese Forschungen sogleich auch der vorliegenden Untersuchung ihren Weg. Die Tatsache, daß Eisenchlorid- und Aluminiumchlorid-Lösungen, die besonders starkes Fällungsvermögen für anorganische Kolloide besitzen, kolloides Hydroxyd enthalten, ist schon lange bekannt. Sie läßt sich am deutlichsten durch den schon 1871 von Krecke[1]) beschriebenen Versuch mit Eisenchloridlösung demonstrieren. „Salzsäurefreie" Lösungen von Ferrichlorid gehen besonders in starker Verdünnung (z. B. 1 Proz.) beim Erhitzen von der schwach gelben Farbe in eine intensiv rote Farbe über, indem eine Hydrolyse unter Bildung des Hydrosols des Ferrihydrates eintritt. Spring[2]) wies nach, daß Lösungen von Salzen höherwertiger Metalle nicht optisch leer sind, daß also (nach Biltz) in ihnen hydrolytisch abgeschiedenes Hydroxyd kolloid gelöst ist. Biltz hat nun verallgemeinernd bewiesen, daß die kolloiden Hydroxyde als solche ein ausgeprägtes Fällungsvermögen für negativ geladene Hydrosole besitzen und daraus gefolgert, daß das spezifisch hohe Fällungsvermögen von Salzlösungen mit höherwertigem Kation auf nichts anderem als auf dem Fällungsvermögen eben der in ihnen enthaltenen Hydroxyde beruht.

Für die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurde die für photographische Zwecke bestimmte sogenannte Emulsionsgelatine von Heinrichs zunächst einer Reinigung durch 10- bis 15maliges, jeweiliges 15—20 Minuten dauerndes Auslaugen mit destilliertem Wasser unterworfen. Schon nach 4—5maligem Auswaschen waren Chloride und Sulfate (Ca) in der Gelatine nicht mehr nachweisbar; geringe Spuren von Kalk bleiben aber unauswaschbar auch nach 15maligem Auslaugen zurück. Für Versuche mit trocknen Gelatineschichten wurde die so gereinigte Gelatine in 10proz. Lösung mittelst einer Trockenplattengießmaschine in der

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 3, S. 286; Lottermoser, „Anorg. Kolloide", S. 5.

[2]) Siehe Biltz, aaO. unter 5., S. 1113.

ungefähren Schichtdicke von photographischer Platten (ca. 100 g Trockengelatine pro qm) auf Glas gegossen. Man hat hierbei den Vorteil, auf Grund der Erfahrungen in der photographischen Praxis von vornherein die Vorgänge der Diffusion von Flüssigkeiten innerhalb dieser Schichten besser beurteilen zu können und besitzt auch in der gleichmäßig dünnen Schicht sozusagen einen sehr vollkommenen Dialysator.

Meine ersten Versuche wandten sich der Wirkung der Eisenoxydsalze auf die Gelatine zu, da man bei den Eisensalzen infolge ihrer intensiven Färbung und ihrer feineren Reaktionen die Vorgänge am leichtesten beobachten kann. Fügt man zu 100 ccm 10 proz. Gelatinelösung bei ca. 50° 1—2 ccm der 10 proz. Lösungen von Eisenchlorid oder von Eisenammoniakalaun, so erfolgt eine Koagulation an den Stellen der Berührung, und es ist unmöglich, eine homogene Mischung zu erhalten. Man beobachtet aber schon hierbei, daß die Eisensalze eine bei weitem dunklere Färbung annehmen als der Verdünnung mit Wasser entsprechen könnte. Bei stärkerer Verdünnung mit Gelatinelösung (1 Proz.) läßt sich das Eisensalz ohne Koagulierung zumischen und man sieht dann bei einem Parallelversuche (Verdünnung des Eisensalzes mit dem entsprechenden Quantum Wasser), daß durch die Gegenwart der Gelatine dieselbe starke Dunkelfärbung der Eisenlösung, also anscheinend eine Hydrolyse, bewirkt wird, wie beim Kochen der verdünnten Eisenlösung[1]). Die Hydrolyse, die der oben zitierte Versuch von Krecke mit Eisenchlorid nur in einer Farbenänderung zeigt, äußert sich bei dem neutralen Eisenammoniakalaun unter gleichen Bedingungen direkt durch Abscheidung von Ferrihydroxyd; die Gegenwart einer ganz geringen Menge Gelatine (0,1 proz. Lösung bei sonst gleichen Mengenverhältnissen) vermindert völlig diese Trübung, eine Analogie zu der bereits von Graham[2]) erkannten Wirkung von Zucker usw. auf die Fällung von Metallhydroxyden. Setzt man der 10proz. Gelatine Ammoniak (im Überschuß im Verhältnis zur

[1]) R. Ed. Liesegang beschreibt in seinen „Chemischen Reaktionen in Gallerten" (Düsseldorf 1898) bereits eingehend die Dissoziation von salzsäurehaltigem Eisenchlorid innerhalb einer erstarrten Gallerte, ohne aber die eigentliche Hydrolyse dabei anzunehmen.

[2]) Lottermoser, „Anorgan. Kolloide", S. 15.

Eisenmenge) zu, so erfolgt bei Zusatz des Eisensalzes keine Koagulation, sondern es fällt Ferrihydroxyd flockig aus. Verfährt man in gleicher Weise bei 1 proz. Gelatine, so erhält man wieder eine homogene Lösung, die man alsdann mit der konzentrierteren Gelatine ohne Koagulationserscheinung mischen kann, während unter denselben Verhältnissen, aber bei Abwesenheit von Ammoniak, auch Koagulation eintritt. Gießt man die Eisensalzgelatineschichten auf Glas, so erweist sich nach dem Eintrocknen die Gelatine ohne Ammoniak als völlig unlöslich auch in kochendem Wasser, während die Schicht mit Ammoniak keine Spur von Gerbung zeigt. Es geht hieraus deutlich hervor, daß unlösliches Eisenhydroxyd, mit überschüssigem Alkali in der Gelatine gebildet, keine Gerbung bewirkt. Diese Verhältnisse lassen sich besonders gut weiter verfolgen, wenn man die Versuche mit fertig gegossenen Gelatineschichten anstellt, weil hierbei störende Koagulationserscheinungen vermieden werden. Badet man Gelatineschichten in 2 proz. Lösungen von Eisenchlorid oder Eisenalaun 5 Minuten lang und wäscht alsdann 30—40 Minuten lang in oft gewechseltem destillierten Wasser, so geht von der bräunlich gelben Farbe der Eisensalzgelatine nichts verloren, das Eisensalz ist unauswaschbar von der Gelatine adsorbiert und die Schichten sind, besonders nach dem Eintrocknen, in heißem Wasser ganz unlöslich. Badet man die Eisensalzgelatineschicht 5 Minuten lang in 10 proz. Lösung von Ammoniak, Natronlauge oder Pottasche, so wird die Farbe der Schicht merklich dunkler, die Gerbung wird aber dadurch (auch nach gründlichem Auswaschen) völlig aufgehoben. Die gänzliche Überführung in Ferrihydroxyd übt also in den gegossenen Schichten dieselbe Wirkung aus wie innerhalb der Gelatinelösung. Außer durch die Aufhebung der Gerbung unterscheiden sich die mit den Alkalien völlig in Ferrihydroxyd übergeführten Eisensalzgelatineschichten in augenfälligster Weise von den nur mit den löslichen Eisensalzen behandelten durch ihr Verhalten gegen Oxalate und Zitrate. Badet man die Platten 5—10 Minuten lang in 10 proz. Lösungen von Kaliumoxalat oder Kaliumzitrat, so bleiben die völlig in Ferrihydroxyd übergeführten Schichten anscheinend unverändert, während die nur mit der Eisenchlorid- oder Eisenalaunlösung behandelte Gelatine in wenigen Minuten vollständig farblos wird. Nach etwa $^1/_2$ stündigem

Waschen sind diese Schichten völlig eisenfrei. (Reagens: Schwefelammonium.) Oxalat und Zitrat haben also das adsorbierte Eisensalz vollständig in lösliche Komplexe übergeführt, während sie dies bei den Schichten mit „unlöslichem“ Eisenhydroxyd nicht vermögen; in diesen haben allerdings Oxalsäure und andere Säuren denselben Effekt, wie zu erwarten war.

Das Gegenstück zu der Erscheinung, daß das mit überschüssigem Alkali in der Gelatine gebildete Ferrihydroxyd keine Koagulation und keine Gerbung bewirkt, bildet die Tatsache, daß die Gelatine durch größere Mengen von Eisensalzlösung in nicht zu starker Verdünnung ebenfalls nicht koaguliert wird, weil die Dissoziation des Eisensalzes bei der großen Konzentration eine nur geringe ist.[1]) So läßt sich zu 50 ccm 10 proz. Eisenchloridlösung die gleiche Menge 10 proz. Gelatinelösung (bei etwa 50°) zufügen, ohne daß Koagulation eintritt. Man erhält eine dickflüssige homogene rotbraune Flüssigkeit, die sich auch nach dem Erstarren und tagelangem Stehen unverändert bei der gewöhnlichen Gelatine-Schmelztemperatur von ca. 40° wieder umschmelzen läßt. Eisenalaun verhält sich in dieser Beziehung ganz ähnlich.

Wie bei den Eisensalzen läßt sich auch bei Chromalaun eine Hydrolyse der verdünnten (1 proz.) wäßrigen Lösung beim Kochen sowie bei Zusatz zu 1 proz. Gelatinelösung beobachten. Die bläuliche Chromalaunlösung geht sowohl beim Kochen wie bei Zusatz (5 ccm der 10 proz. Lösung zu 100 ccm 1 proz. Gelatine) zu Gelatine in eine hellgrüne Farbe über. In bezug auf die hauptsächlichsten oben bei den Eisensalzen geschilderten Reaktionen verhält sich nicht nur der Chromalaun, sondern auch der Tonerdealaun gleichartig. Bei Überschuß von Ammoniak lassen sich die beiden Alaune ohne jegliche Koagulation mit der Gelatine mischen und die mit „unlöslichem“ Chromhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd gegossenen und getrockneten Platten sind wieder in 40° warmem Wasser löslich, während die Alaune an sich unter gleichen Bedin-

---

[1]) Vielleicht spielen diese Verhältnisse eine Rolle bei der Atzung der Kupferplatten in der Heliogravüre, wobei noch nicht alle Vorgänge restlos geklärt zu sein scheinen. Vergl. die Abhandlung von Erich Lehmann: „Zur Theorie und Praxis der Heliogravüre-Ätzung.“ (Zeitschr. f. Reproduktionstechnik, 1907, Heft 4.

gungen völlige Unlöslichkeit bewirken.[1]) Andererseits läßt sich zu der 10proz. Lösung von Alaun oder Chromalaun sogar die doppelte Menge 10proz. Gelatinelösung zufügen, ohne daß Koagulation eintritt; die Tonerdealaun-Gelatinemischung läßt sich auch nach dem Erstarren wieder umschmelzen, während die Chromgelatine unter diesen Bedingungen allerdings unschmelzbar bleibt.

Ganz wie die mit Eisensalzen gegerbten dünnen Gelatineschichten verhalten sich auch die mit dem gewöhnlichen Alaun behandelten Platten. Nach kurzem Baden in 10proz. Alaunlösung zeigt sich die Gelatine, nachdem sie einige Zeit gewaschen ist, sogleich unlöslich in kochendem Wasser. Das Waschen ist hierbei von großer Wichtigkeit, indem die Hydrolyse des Tonerdesalzes dabei weiter fortschreitet. Durch Baden in Alkalien oder Ammoniak, sowie auch in Lösungen von Oxalaten und Zitraten wird in kurzer Zeit die Gerbung völlig aufgehoben, selbst wenn die Alaungelatine eingetrocknet war. Auch hierbei wird anscheinend das mit der Gelatine fest verbundene Hydrosol der Tonerde in „unlösliches" Aluminiumhydroxyd oder in eine lösliche komplexe Verbindung mit dem Oxalat oder Zitrat übergeführt.

Eingehende Versuche und quantitative Bestimmungen über die Wirkung der Alaune und Tonerdesalze haben kürzlich die Gebrüder Lumière und Seyewetz[2]) angestellt. Die Schlußfolgerungen, welche die Forscher aus ihren interessanten Studien ziehen, sind die folgenden:

„Die verschiedenen Tonerdesalze und die Tonerde im Augenblick des Freiwerdens besitzen wie der Alaun die Eigenschaft, den Erstarrungspunkt der Gelatine zu erhöhen. Diese Eigenschaft scheint allein der Wirkung der Tonerde zugeschrieben werden zu müssen, da dieselben Resultate erhalten werden mit sehr verschiedenen Mengen der verschiedenen Tonerdesalze, vorausgesetzt, daß sie dasselbe Quantum Tonerde enthalten.

2. Von allen Tonerdesalzen bewirkt der Alaun bei gleichem Gewicht die schwächste Erhöhung des Erstarrungspunktes wegen seines geringen Gehaltes an Tonerde.

---

[1]) Auch aus der Ledergerberei ist bekannt, daß ein bis zur Bildung von „reinem" Chromhydroxyd behandeltes Leder ungünstige Eigenschaften erlangt (Stiasny, Kolloid-Zeitschr. Bd. II, S. 262).

[2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr., Bd. IV, 1906, S. 360.

Aus dem entgegengesestzten Grunde bewirkt dagegen das wasserfreie Chloraluminium bei gleichem Gewichte die größte Erhöhung.

3. Die Erstarrungstemperatur der Gelatinelösungen wächst proportional der Menge der Tonerde, die man ihr zusetzt, bis zu einem Gehalt, der etwa 0,64 g Tonerde für 100 g Gelatine entspricht, welches auch das angewendete Tonerdesalz sei. Über diese Menge hinaus bleibt die Erstarrungstemperatur stationär und sinkt dann.

4. Die Erhöhung des Erstarrungspunktes wechselt je nach der Konzentration der Gelatinelösung.

5. Die Gelatine scheint eine Maximalmenge von etwa 3,6 g Tonerde auf 100 g Gelatine zu fixieren[1]) und verliert an Wasser die Säuren und Salze, mit denen sie verbunden war. Sie scheint also mit der Tonerde eine bestimmt definierte chemische Verbindung zu bilden."

Lumière und Seyewetz finden auch, daß ein Überschuß von Alkalien und Ammoniak die Gerbung der Gelatine durch die Tonerde verhindert und schließen aus ihren Analysen, daß die Gelatine aus der Alaunlösung zuerst die Aluminiumverbindung als Sulfat ($Al_2[SO_4]_3$) aufnimmt, welches die Behandlung mit Wasser nachher dissoziiert, indem nur die Tonerde von der Gelatine zurückgehalten wird. Schon ein Referent der zitierten Arbeit von Lumière und Seyewetz, H. Freundlich,[2]) bemerkt, daß ihm anstatt der von den französischen Forschern angenommenen „chemischen Verbindung" zwischen Hydroxyd und Gelatine ein Kolloidkomplex wahrscheinlicher sei.

Daß sich auch Chromalaungelatine gegen Alkalien ähnlich verhält[3]) wie die mit den Salzen des Eisenoxyds und der Tonerde

[1]) Schon vor Lumière und Seyewetz hat Gaedicke in einer sehr interessanten Studie über die Alaungerbung von Gelatineschichten (Eders Jahrbuch f. 1896, S. 285) gefunden, daß die Gelatine durch die Gerbung im Durchschnitt um 3,3 Proz. an Gewicht zunehme.

[2]) Kolloid-Zeitschrift, Bd. I, S. 157.

[3]) Die Anwendung sogen. „basischen" Chromalauns, d. h. einer mit einer geringen Menge von Alkali bis zum Eintritt einer Trübung versetzten Chromalaunlösung wurde zum Gerben von Gelatineschichten zuerst von Stoltze, später von Namias (Eders Jahrb. f. 1905, S. 415) empfohlen.

gegerbte, geht schon aus meinem Versuche oben hervor. Dagegen ist die mit Chromalaun gehärtete und eingetrocknete Schicht gegen Oxalate und Zitrate außerordentlich viel widerstandsfähiger; es ist bei starkem Chromgehalt ein stundenlanges Behandeln mit jenen Salzen erforderlich, um das Chromoxyd in den löslichen Komplex überzuführen. Hinwiederum üben die Oxalate und noch mehr die Zitrate bei schwächerer Gerbung mit dem so besonders wirksamen Chromoxydsalz einen Einfluß aus, der sogar von großer praktischer Bedeutung ist bei dem photographischen Pigmentprozeß. Der italienische Forscher Namias[1]) hat nämlich gefunden, daß der Zusatz von Oxalaten und Zitraten zur gewöhnlichen Sensibilisierung der Pigmentschichten diese sehr lange haltbar macht. Die mit Bichromaten imprägnierten Pigmentgelatineschichten sind nur kurze Zeit haltbar, indem sich der durch die Belichtung katalytisch beschleunigte Reduktionsprozeß der Chromsäure auch freiwillig im Dunkeln in einigen Tagen vollzieht, so daß die Schichten auch ohne erfolgte Belichtung unlöslich werden. Diese Reduktion der Chromsäuresalze im Dunkeln wird nun durch die Gegenwart besonders von Zitraten sehr lange hintangehalten. Die praktische Bedeutung dieser Zusätze zu der Pigmentpapiersensibilisierung wurde von Eder,[2]) Hanneke,[3]) G F. Harris,[4]) sowie von E. König[5]) bestätigt. Namias gibt auch schon (aaO. S. 144) eine Erklärung für die Wirkung jener organischen Salze im Pigmentprozeß. Er bemerkt, daß die Chromsalze in Verbindung mit organischen Salzen keine besonders stark gerbende Wirkung ausüben und sagt: „Wenn die Zitrate und Oxalate nicht in bedeutender Menge angewandt werden, so verhindern sie die Wirkung des Lichtes nicht, denn es bilden sich sehr stark basische Chromchromate, welche die Gelatine im hohen Maße unlöslich machen und nicht durch alkalische Zitrate und Oxalate zersetzt werden." Wie die von Namias empfohlenen Zusätze zur Sensibilisierung der Pigmentgelatine wirken bei der Entwicklung dieser Schichten be-

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1904, S. 142; ferner 1906, S. 25.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1905, S. 454.

[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1904, S. 526; Photogr. Mitteil. 1903, S. 213.

[4]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1906, S. 543.

[5]) Nach privater Mitteilung des Herrn Dr. E. König.

kanntlich die Alkalien, wenn die unter normalen Verhältnissen zwischen 40 und 50° entwickelbaren Pigmentschichten zu lange belichtet wurden. In diesem Falle wirken beispielsweise die Karbonate der Alkalien ebenso, als wenn man die Temperatur des entwickelnden Wassers entsprechend erhöht.

Aus den beschriebenen Versuchen läßt sich schon die experimentelle Bestätigung der theoretisch vorauszusehenden Bedingung ablesen, daß die Hydroxyde des Eisens, der Tonerde und des Chroms nur in kolloider Lösung fällend bezw. gerbend auf die Gelatine wirken. Auch die kolloiden Lösungen jener Hydroxyde für sich werden ja nach den bekannten Arbeiten[1]) von Péan de Saint-Gilles, Graham, Crum u. a. durch geringe Mengen von Alkalien in die Gele übergeführt, indem, wie Jordis[2]) in seiner schönen Arbeit über die kolloide Kieselsäure betont, ein Sol nur so lange bestehen kann, als noch gewisse Stoffe, die Jordis als „Solbildner" bezeichnet, in einer gewissen mindesten Menge vorhanden sind. Schon Péan de Saint-Gilles[3]) beobachtete (1855), daß ein geringer Zusatz von Salzsäure das Hydrosol des Ferrihydroxyds haltbarer mache und daß bei der Dialyse von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Eisenchlorid, wenn das Hydrosol fast keine Chlorreaktion mehr zeigt, oft schon auf dem Dialysator das Hydrogel spontan entstehe. Das analog gewonnene Grahamsche Tonerdehydrosol verhält sich ähnlich, ja schon Graham[4]) gibt an, daß Gummi und Karamel als Fällungsmittel für kolloide Tonerde wirken. Diese Verhältnisse bei der Dialyse legten eine analoge Untersuchung der Wirkung des fortgesetzten Auswaschens auch auf die gegerbten Gelatineschichten nahe. In Übereinstimmung mit Lumière und Seyewetz fand ich, daß sich in den mit Alaun und Chromalaun gegerbten Gelatineschichten[5]) schon nach einstündigem Waschen mit destilliertem Wasser keine Schwefelsäure mehr durch Chlorbaryum (in verdünnter salzsaurer Lösung nach

---

[1]) Lottermoser, „Anorg. Kolloide", S. 4—9; Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. 29 u. f.

[2]) Kolloid-Zeitschrift Bd. I, S. 99.

[3]) Lottermoser, aaO., S. 5.

[4]) Nach Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", S. 33.

[5]) Es wurde zu jedem Versuche eine Platte 9×12 cm„ also 108 qcm Oberfläche, entsprechend ungefähr 1 g Trockengelatine, verwendet.

Zerstörung der Gelatine durch Kochen mit etwas konzentrierter Salzsäure) nachweisen läßt, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß nicht doch diejenige minimale Menge an Schwefelsäure, welche als „Solbildner“ genügt, zurückgeblieben sein könnte, da diese nach Zsigmondy (aaO. S. 29, Fußnote) oft unter die Grenze des analytisch nachweisbaren sinkt. Bei den mit Eisenchlorid gegerbten Gelatineschichten bleiben in der Tat auch bei sehr langem Waschen mit destilliertem Wasser (36 Stunden) deutlich nachweisbare Spuren von Chlor in der Gelatine zurück, während wiederum die mit Eisenalaun behandelten Schichten schon nach 1—2 stündigem Waschen keine Schwefelsäurereaktion mehr ergaben.

Wie oben angegeben, wird aus den mit Eisenchlorid gegerbten Schichten nach 30—40 Minuten langem Waschen durch Oxalat oder Zitrat das Eisen völlig eliminiert. Einige Gelatineplatten, die drei Stunden in gewöhnlichem Leitungswasser gewaschen waren, zeigten aber bei der Behandlung mit Oxalat, daß dieses zwar die Farbe deutlich aufhellte, aber einen gelbgefärbten, in Oxalat ganz unlöslichen Rückstand hinterließ. Es lag nahe, hierbei an eine Mitwirkung der Bikarbonate und anderer Salze des Leitungswassers zu denken, welche auch bei den schon von A. W. Hoffmann und Frankland, Gunning u. a.[1]) vorgeschlagenen Methoden zur Reinigung von Trinkwasser mittelst Eisenchlorid eine Rolle spielen, indem sie die Koagulierung des durch Hydrolyse kolloid abgeschiedenen Ferrihydrates und damit die Niederreißung der trübenden Bestandteile unreinen Wassers mit unterstützen. Der Versuch zeigte indessen, daß auch beim Waschen mit destilliertem Wasser, offenbar unter weiterer langsamer Entfernung der „solbildenden“ Chlor-Ionen die Fähigkeit des an Gelatine gebundenen Eisensalzes, mit Oxalat oder Zitrat in einen löslichen Komplex überzugehen, abnimmt. Gleichmäßig 5 Minuten lang in 2 proz. Eisenchloridlösung gebadete Gelatineschichten wurden teilweise $^1/_2$, 1, 3 und 5, endlich 36 Stunden in destilliertem Wasser gewaschen. Beim Vergleich sieht man, daß mit der Dauer der Waschung von $^1/_2$ bis zu 5 Stunden die Färbung der Eisengelatine dunkler geworden ist und daß damit parallellaufend die Quantität des in

[1]) Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chemie 1886, IV, S. 613.

Oxalat unlöslichen Rückstandes zunimmt. Auch zwischen den 5 Stunden und den 36 Stunden gewaschenen Schichten macht sich noch ein deutlicher Unterschied in dieser Richtung geltend. Es tritt also bei langer Behandlung mit Wasser noch fortgesetzt eine weitere Überführung des Eisenoxydhydrosols in das unlösliche Ferrihydrat ein. Die Gerbung der Gelatine (nach dem Eintrocknen geprüft) zeigte sich übrigens durch das lange Waschen ebensowenig beeinträchtigt wie bei den mit Alaun und Chromalaun gehärteten Schichten.

Wie mit Eisenoxydsalzen behandelte Gelatine verhalten sich auch in Ferrosulfat (2proz. Lösung) gebadete Platten, die durch Eintrocknen an der Luft in Eisenoxydsalz übergehen. Während Eisenoxydulsalz absolut nicht gerbt,[1]) sind die freiwillig oxydierten Schichten ganz unlöslich für siedendes Wasser. Gegen Oxalat u. a. verhielten sich diese Schichten ganz wie die direkt mit Oxydsalzen gegerbten.

Kaliumferridoxalat gerbt zwar Gelatine nicht merklich, doch läßt es sich nicht völlig aus der Schicht auswaschen; bei längerem Waschen wird die Gelatine zwar farblos, doch läßt sich mit Schwefelammonium in der Schicht noch deutlich Eisen, nicht aber mehr Oxalsäure nachweisen. Es ist also ein Überschuß an Oxal-Ionen erforderlich, um das Eisen ganz in einen völlig löslichen Komplex überzuführen.[2]) Ferrocyankalium sowie auch Ferricyankalium lassen sich leicht völlig aus der Gelatineschicht auswaschen; auch Ferricyankalium besitzt keine Spur von Gerbungsvermögen, obgleich dies vielfach angenommen worden ist,[3]) offenbar, weil bei den Tonungsverfahren mit Ferricyaniden der Schwermetalle eine starke Gerbung eintritt, was weiter unten besprochen werden wird.

Ein starkes Gerbungsvermögen für Gelatine besitzen die Uranoxydsalze.[4]) So koaguliert Urannitrat in 10proz. Lösung die Gelatine ebenso stark wie Eisensalze, Zusatz von Oxalat oder Zitrat verhindert die Koagulation, wie auch die Adsorption. Die in Urannitrat gebadete Gelatine bleibt zwar (in der verwendeten Schichtdicke) nicht

---

[1]) Vergl. dagegen S. 140 die Koagulation durch freies Eisenoxydul.

[2]) Auch der übliche Eisenoxalatentwickler läßt sich nicht aus der Gelatine ganz auswaschen; erst wenn man nach dem Auswaschen nochmals mit Kaliumoxalat nachbehandelt, gelingt völlige Eliminierung des Eisens.

[3]) E. Vogel, Eders Jahrb. f. 1889, S. 397; Vogel-König, „Photochemie", 5. Aufl., Berlin 1906, S. 348.

[4]) Liesegang, „Photochemische Studien", Leipzig 1894, Heft 1, S. 12.

deutlich gefärbt, gibt aber nach längstem Waschen mit Ferrocyankalium eine intensiv rotgefärbte Schicht. Wie bei den Eisensalzen läßt sich andererseits zu 10 ccm 10proz. Urannitratlösung 20 ccm Gelatinelösung zumischen, ohne daß Koagulierung oder Gerbung eintritt.

Auch die bekannte Gerbung der Gelatine durch Kaliumpermanganat (z. B. beobachtet von Gaedicke[1]) beruht offenbar auf der Wirkung kolloiden Manganoxydes.

Eine außerordentlich stark gerbende Wirkung übt Goldchlorid. Auch Biltz[2]) zählt das Goldchlorid mit zu den Salzen, welche ein besonders starkes Fällungsvermögen für Hydrosole besitzen, indem sie kolloides Hydroxyd enthalten. Schon Lösungen von nur 1 proz. $AuCl_3$ koagulieren Gelatinelösung vollständig und machen Gelatineschichten ganz unlöslich für Wasser bei Siedetemperatur. Als besonders starke Gerbungsmittel seien endlich noch die Salze des vierwertigen Ceroxyds erwähnt. Diese außerordentlich leicht hydrolytisch spaltbaren Salze koagulieren Gelatine sogar in stark saurer Lösung. So koaguliert eine Lösung von 10 Proz. Cerisulfat + 5 Proz. freie Schwefelsäure Gelatinelösung und macht trockne Schichten gänzlich unlöslich für siedendes Wasser.

Auch Kupfersalze werden von der Gelatine kräftig adsorbiert. Eine Koagulierung oder Gerbung findet nicht in merklichem Grade statt, doch bleiben in Kupferchlorid- oder Kupfersulfatlösungen gebadete Schichten bei längstem Waschen schwach gefärbt, Oxalate eliminieren das Kupfer leicht und vollständig. Eine Hydrolyse der verdünnten (1 proz.) Lösung zeigt sich beim Kochen, wie auch beim Zumischen zur Gelatine, wenn auch in außerordentlich viel schwächerem Grade als bei den Eisensalzen. Durch Alkalien wird das adsorbierte Kupfer-„Salz“, dessen ursprüngliches Anion in der Schicht nur in äußerst geringen Spuren nachweisbar ist, deutlich intensiver gefärbt und verliert dann die Löslichkeit in Oxalat; es besteht also in allem eine Analogie zu den Eisensalzen.

Von besonderem Interesse für die Photographie ist die Adsorption von Silbersalzen durch die Gelatine. Für die Versuche hierüber ist natürlich besonders auf die völlige Abwesenheit von Chloriden und anderen Salzen in der Gelatine zu achten, weshalb

---

[1]) Eders Jahrb. f. 1899, S. 391.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **37.** 1113 (1904).

die mit der schon einmal gereinigten Gelatine überzogenen Glasplatten noch mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen wurden. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze wurde helles Tageslicht bei dem Arbeitsgang natürlich vermieden. Es zeigt sich, daß nach dem Baden in 2 proz. Silbernitratlösung das Silbersalz durch Waschen aus der Schicht nicht mehr völlig entfernt werden kann. Schon nach halbstündigem Waschen geht kein Silber mehr ins Waschwasser über und die Schicht gibt nach weiterem halbstündigem Waschen mit verdünnter Schwefelammoniumlösung dieselbe bräunlichgelbe Färbung, wie nach dem nur $^1/_2$ Stunde geübten Auslaugen, so daß also, wie auch aus der photographischen Praxis bekannt, ein einstündiges Waschen bei der gewählten normalen Schichtdicke vollkommen genügt. Eine Gerbung der Gelatine durch Silbernitrat findet nicht statt. Wie andere Gelatineadsorptionsverbindungen läßt sich auch die des Silbernitrates durch Überführung in lösliche Komplexverbindungen „zerstören". Zwar sind die Oxalate oder Zitrate hierfür, wie vorauszusehen war, ungeeignet, doch bieten das photographisch so wichtige Thiosulfat, sowie auch Cyankalium die Möglichkeit zur Überführung des adsorbierten Silbers in leicht auswaschbare Komplexe. Um bei diesen Versuchen gleichzeitig auch verschiedene photographische Fragen zu streifen, wurde der Arbeitsgang zunächst so gewählt, daß die Silberkomplexsalze zuerst für sich hergestellt und dann mit diesen die Gelatine behandelt wurde. 10 g Natriumthiosulfat (kristallisiert) wurde in 80 ccm Wasser gelöst und dazu 20 ccm Silbernitratlösung (10 Proz.) gegeben. Es entsteht eine zwar ungetrübte, aber gelb gefärbte Lösung. Die in dieser Lösung gebadeten Platten gaben nach einstündigem Waschen mit Schwefelammoniumlösung eine deutliche Gelbfärbung, aber viel weniger stark als die in 2 proz. Silbernitratlösung gebadeten Platten. Nach sehr langem Liegen in Wasser zeigten die mit Silberthiosulfatlösung behandelten Platten schon von selbst eine deutliche Gelbfärbung, ein Anzeichen, daß sich die Bildung von Silbersulfid, die sich auch in der verwendeten Lösung selbst nach einiger Zeit vollzieht, in der Gelatine eher geltend macht, als die Entfernung der Lösung aus der Schicht. Auch wenn man die dreifache Menge an Thiosulfat in der oben angegebenen Lösung verwendet, gibt die gewaschene Platte mit

Schwefelammonium eine allerdings äußerst schwache Gelbfärbung. Die Lösungen von Halogensilber in Thiosulfat sind nun an sich auffallend viel beständiger als die quantitativ gleich zusammengesetzten Lösungen bei Abwesenheit von Halogen. So bleibt die oben zuerst verwendete Lösung mit nur 10 g Thiosulfat vollständig klar, wenn man anstatt des Silbernitrates die äquivalente Menge frisch ausgefällten Bromsilbers in dem Thiosulfat löst. Daß Bromsilber mit Thiosulfat unter gewissen Verhältnissen nicht einfach, wie man wohl angenommen hat,[1]) die leicht zu Ag_2S zerfallende Verbindung $NaAgS_2O_3$ bildet, sondern daß eine komplexe Verbindung, die auch Brom enthält, hierbei entsteht, wies ich in einer Abhandlung:[2]) „Über die Ursache der besonderen Wirkung des Thiosulfates im Eisenentwickler" nach. Auch die mit jener vollkommen klaren Lösung von Bromsilber im Thiosulfat behandelte Gelatine ist durchaus nicht durch Waschen vom Silber zu befreien. Es ist dies prinzipiell wichtig, weil meistens angenommen[3]) wird, daß es beim Fixieren photographischer Schichten nur darauf ankomme, das Silbersalz in einen vollständig klar löslichen Komplex überzuführen, um die Haltbarkeit der Bilder zu gewährleisten. Erst bei Verwendung von der dreifachen Menge Thiosulfat (also 30 g) zur Lösung des Bromsilbers bildet sich ein so fester Komplex, daß ein Zurückbleiben von Silberspuren kaum mehr nachweisbar ist. Beim Fixierprozeß photographischer Schichten stehen ja auch im allgemeinen viel kleinere Silbermengen dem Fixiersalzquantum gegenüber als in den oben versuchten Lösungen; die Befunde sind aber insofern interessant auch für die Photographie, als sie zeigen, daß ein zwar mit Silber angereichertes, aber doch noch völlig klares Fixierbad und eine völlig klare Fixierung der Schichten nicht nur wegen einer eventuellen Unlöslichkeit der Silbersalze, sondern auch wegen

---

[1]) Bogisch, Photogr. Archiv. 1895, S. 372.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1906, S. 33.

[3]) Uber den Fixierprozeß und das Auswaschen der photogr. Schichten vergl. Lumière und Seyewetz in Eders Jahrb. f. Photogr. 1903, S. 508; Hauberisser, ebenda 1905, S. 73; Gaedicke, ebenda, S. 4. Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien noch eine weitere Arbeit von Lumière und Seyewetz: „Uber die Ausnutzungsgrenze der Fixierbäder" (Phot. Wochenbl. 1907, S. 69), welche auch über die Bedeutung des Halogenions bei den Silberthiosulfatverbindungen handelt.

der Möglichkeit einer Adsorption der Silberverbindungen an die Gelatine ein völliges Auswaschen der Silbersalze nicht notwendig gewährleistet.

Die in 2 proz. Silbernitratlösung gebadeten Gelatineschichten sind nach kurzem Baden in 10 proz. Thiosulfatlösung oder 2 proz. Cyankaliumlösung schon in 15—20 Minuten vollständig ausgewaschen, so daß keine Reaktion auf Schwefelammonium mehr erfolgt, ebenso verhalten sich Brom- und Chlorsilbergelatineschichten.

Auch Quecksilberchlorid und Bleinitrat bleiben in einer mit Schwefelammonium leicht nachweisbaren Menge in der Gelatine völlig unauswaschbar zurück. Koagulierung der flüssigen Gelatine erfolgt jedoch weder durch Quecksilber noch durch Bleinitrat, wenn auch, wie den photographischen Praktikern bekannt, die Gelatine beim Baden in Sublimat eine starke Härtung zeigt. Weder mit Thiosulfat noch mit Cyankalium gelingt es, einen hinreichend festen Komplex herzustellen, der das adsorbierte Metallsalz völlig aus der Schicht entfernen könnte. Auch die Jodide des Bleies und des Quecksilbers[1]) lassen sich aus ihrer Gelatineemulsion mittelst Thiosulfat nicht völlig entfernen, es bleibt bei Quecksilberjodid eine direkt sichtbare schwache Gelbfärbung beim „Fixieren“ zurück, bei der fixierten Bleijodidplatte zeigt Schwefelammonium einen unauswaschbaren Rückstand an Blei.

Auch Baryumchlorid scheint einer geringen Hydrolyse durch Gelatine fähig zu sein. Nach dem Baden von Gelatineschichten in 10 proz. Chlorbaryumlösung ließ sich zwar das Chlor leicht entfernen, doch gab die Schicht stets noch eine deutliche Reaktion auf Baryum. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß man die aus der Fabrikation der Gelatine stammenden letzten Spuren von Kalk durch einfaches Waschen nicht völlig entfernen kann, wie oben angegeben wurde.

Selbst Alkalien lassen sich nicht völlig aus der Gelatine auswaschen. Die Menge, die z. B. von Pottasche und Ammoniak in der Gelatine unauswaschbar zurückbleibt, ist offenbar sehr gering, doch zeigt die Gelatine nach stundenlangem Auswaschen stets alkalische Reaktion. Auch alle Trockenplattensorten des Handels, die ich prüfte, zeigten nach Auflösung der Gelatineschichten starke

---

[1]) In Form von Gelatineemulsion zuerst hergestellt und photographisch untersucht von Lüppo-Cramer (Eders Jahrb. f. 1903, S. 30—36).

alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier, die von dem bei der Emulsionsbereitung verwendeten Ammoniak herrührt.

Wie vorauszusehen war, üben die kolloiden Oxyde solcher Metalle, deren Salze nicht gerade besonders stark hydrolytisch gespalten sind, eine starke Gerbung aus.

Das Gel des Silberoxyds entsteht bekanntlich als Zwischenprodukt bei der Darstellung des kolloiden Silbers nach Carey Lea unter Anwendung von Dextrin und Natronlauge. Lottermoser[1]) beschreibt auch, daß er durch Reduktion von Silbernitrat in alkalischer Gelatinelösung zunächst das Hydrosol des Silberoxyds erhielt, eine Flüssigkeit von schmutzigbrauner Farbe, die durch Reduktionsmittel, z. B. Traubenzucker, in das Silberhydrosol übergeführt wurde. Eine Koagulation der Gelatine durch das intermediär gebildete Silberoxyd-Hydrosol scheint Lottermoser hierbei nicht beobachtet zu haben, wohl weil die Konzentration seiner Lösungen zu gering war. Ich habe nun bei Versuchen zur Herstellung von Gelatine-Emulsionen der Oxyde des Silbers und des Quecksilbers für photographische Zwecke bereits 1903[2]) beschrieben, daß die durch Alkalien innerhalb einer Gelatinelösung erzeugten Oxyde der genannten Metalle eine völlige Koagulation des Leimes zur Folge haben. Auch erstarrte Gelatineschichten kann man bis zur völligen Unlöslichkeit in siedendem Wasser gerben, wenn man in ihnen Silberoxyd erzeugt. Setzt man zu 50 ccm 10proz. Gelatinelösung 1 ccm 10proz. Natronlauge, begießt mit dieser Lösung Glasplatten und badet die erstarrten Schichten in 5proz. Silbernitratlösung, so entsteht eine weiß opalisierende Schicht, die sich sofort stark gehärtet anfühlt und die sich in diesem Zustande nicht in siedendem Wasser löst. Beim Erwärmen einer solchen Silberoxyd-Gelatineschicht in Wasser tritt zuerst eine starke weiße Trübung ein. Erst bei längerem Erhitzen wird das weiße kolloide Silberoxyd zu dem dunklen Silberhydrosol reduziert und alsdann tritt auch Lösung der Gelatine ein.

Bei der Gerbung durch das Silberoxyd-Hydrosol spielt ein gewisser Überschuß von löslichem Silbersalz dieselbe wichtige Rolle,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. Bd. 71 (1905), S. 301.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1093, S. 39.

wie bei der oben geschilderten festen Vereinigung der Gelatine mit den Oxydhydrosolen des Eisens, der Tonerde, des Chroms usw. Wenn man der Gelatineschicht zuerst Silbersalz einverleibt und dann durch Baden in stark verdünnter Natronlauge die Erzeugung des Silberoxyds vornimmt, so verhindert der unvermeidliche Alkaliüberschuß den Eintritt der Gerbung, ja selbst wenn man aus der mit Silbersalzüberschuß gegerbten Schicht durch bloßes Baden in Wasser das lösliche Silbersalz entfernt, hört die Gerbung auf; sie erscheint aber wieder, sobald man wieder eine geringe Silbersalzmenge zufügt.

Ein ganz unvergleichlich stärkeres Gerbungsmittel für Gelatine als das infolge seiner leichten Reduzierbarkeit so unbeständige Silberoxyd ist das Silbersuperoxyd. Dasselbe bildet sich als Kolloid in der photographischen Praxis beim Abschwächen der Negative mit den Persulfaten.[1]) In wäßriger Lösung bildet sich kolloides Silbersuperoxyd von allerdings sehr geringer Beständigkeit, wenn man äquivalente Mengen von Silbernitrat und Ammoniumpersulfat in 1—2 proz. Lösungen mischt. Es entsteht eine stahlblau gefärbte Lösung, die sich nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Übergießt man gequollene Gelatineschichten mit einer Mischung von 20 ccm Silbernitratlösung (10 Proz.) + 50 ccm Persulfatlösung (2,5 Proz.), so wird die Gelatine momentan bis zur völligen Unlöslichkeit in siedendem Wasser gegerbt und färbt sich dabei schwach gelblich. Die zum Gerben verwendete Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung von schwarzem Silbersuperoxyd, welches sich unter starker Gasentwicklung in Ammoniak klar löst. Die Gerbung der Gelatine durch das kolloide Silbersuperoxyd tritt auch ein, wenn man die Gelatine mit Silbernitrat zuerst erstarren läßt und dann in Persulfat badet, ebenso beim umgekehrten Verfahren.

Es lassen sich auch Gelatineschichten mit größerem Gehalte an Silbersuperoxyd erzeugen, indem man z. B. zu 50 ccm 10proz. Gelatinelösung erst 4 ccm 2,5proz. Persulfatlösung und dann 1,5 ccm

---

[1]) Vergl. Lüppo-Cramer. Wissensch. Arb. auf dem Gebiete d. Photogr., Halle 1902, S. 56. Über den eigentümlichen Mechanismus bei der Persulfat-Abschwächung s. Lüppo-Cramer. „Photogr. Probleme“, Halle 1907, S. 95, ferner dieses Buch S. 117 u. f.

10proz. Silberlösung zufügt. Diese Mischung bleibt einige Zeit flüssig, so daß man Glasplatten gleichmäßig damit begießen kann. Nach 5—10 Minuten koaguliert jedoch die Mischung zu einer starren Gallerte, die sich nicht mehr umschmelzen läßt. Beim Erhitzen in siedendem Wasser färbt sich die Silbersuperoxyd-Gelatine langsam braun, doch tritt eine Verflüssigung erst nach etwa einstündigem Kochen ein, indem sich wiederum auch kolloides Silber bildet.

Die Verbindung des Silbersuperoxyds mit der Gelatine ist von ganz auffallender Beständigkeit. Die gelb gefärbten Schichten werden durch Baden in Natronlauge, Ammoniak, Thiosulfat, Cyankalium (10proz. Lösungen) in ihrer Widerstandsfähigkeit nicht beeinflußt, selbst 10proz. Schwefelsäure hebt die Gerbung nicht auf. Erst Erwärmen mit starken Säuren zerstört den Kolloidkomplex. Behandelt man die Schichten mit Metol-Soda-Entwickler, so geht die gelbe Färbung in eine dunkle über. Das Superoxyd wird durch diese Behandlung aber nur teilweise zu Silber reduziert, denn starke Salpetersäure (1 Volum HNO_3 spez. Gewicht 1,4 + 1 Volum Wasser) beseitigt zwar die Dunkelfärbung, hebt aber nicht die Gerbung auf. Auch vorherige Belichtung der Schichten bis zur Dunkelfärbung ändert an diesem Verhalten nichts.

Genau wie die mit der Mischung von Silbersalz + Persulfat behandelte Gelatine verhalten sich photographische Negative, die man bis zur völligen Herauslösung des reinen Silbers mit Ammoniumpersulfat abgeschwächt hat. Die zur Einleitung des Abschwächungsvorganges erforderliche schwache Ansäuerung mit Schwefelsäure stört den Gerbungsvorgang nicht. Mit Persulfat „entsilberte" Negative sind nicht nur gegen siedendes Wasser, sondern auch gegen die oben aufgezählten Agentien ebenso widerstandsfähig wie die mit Silbersuperoxyd in der Masse hergestellten Schichten. Die bei der Entsilberung eines Negativs zurückbleibende Adsorptionsverbindung von Silber mit Bromsilber und Schwefelsilber[1]) spielt bei der Gerbung keine Rolle, denn auch wenn man dieses durch Baden in 10proz. Cyankaliumlösung zerstört, bleibt die Gerbung bestehen.

---

[1]) Siehe oben S. 108 u. f.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß Ammoniumpersulfat an sich keinerlei gerbende Wirkung auf die Gelatine ausübt, sondern daß im Gegenteil Persulfat sogar die Gelatine verflüssigt,[1] weshalb Namias[2] auch der Persulfatlösung Alaun zuzusetzen empfahl.

Die starke Wirkung des Silbersuperoxydes auf organische Kolloide äußert sich in besonders auffälliger Weise auch darin, daß es sogar Gummi arabicum, dessen Vereinigung mit den Oxyden des Chroms usw. bekanntlich erst nach dem Eintrocknen in die Erscheinung tritt, bereits in flüssigem Zustande koaguliert. Allerdings ist es hierbei notwendig, in recht konzentrierten Lösungen zu arbeiten. Setzt man zu 10 ccm einer 25proz. Lösung von Gummi arabicum 5 ccm 10proz. Silbernitrat und dann 2 ccm einer 25proz. Persulfatlösung, so bildet sich nach einigen Minuten eine fast farblose, nicht mehr fließende Gallerte. Erst nach langem Stehen tritt unter weitergehender Zersetzung zu Silberhydrosol eine Verflüssigung der Masse ein.

Auch die Oxyde des Quecksilbers und des Kupfers gerben die Gelatine bis zur völligen Unlöslichkeit. 50 ccm 10proz. Gelatinelösung wurden mit 1 ccm 10proz. Natronlauge versetzt und die erstarrten Schichten in 5proz. Lösungen von Sublimat bezw. Kupfervitriol gebadet. Besonders die auf diese Weise mit Quecksilberoxyd imprägnierten Schichten zeichnen sich durch eine ganz außerordentliche Gerbung aus, sie zeigen auch beim Erwärmen in Wasser die bei Silberoxyd oben erwähnte intensive Weißfärbung. Die Kupferoxyd-Gelatine ist grün gefärbt. Durch das Auswaschen der überschüssigen Salze wird die Gerbung durch die Oxyde des Quecksilbers und des Kupfers nicht aufgehoben, wohl aber bei der Behandlung mit Alkalien, und wie beim Silberoxyd kommt deshalb eine Gerbung auch gar nicht zustande, wenn man die Gelatine erst mit dem Metallsalz und dann mit dem Alkali behandelt.

Bleioxyd, in anologer Weise wie die eben erwähnten Oxyde in Gelatine erzeugt, übt keinerlei gerbende Wirkung aus. Eisenoxydul koaguliert hingegen deutlich, wenn man z. B. zu 100 ccm

---

[1]) Lüppo-Cramer, Wissensch. Arb. auf d. Gebiete d. Photogr., S. 59.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 165.

10proz. Gelatinelösung erst 10 ccm einer konzentrierten Eisenvitriollösung und dann verdünnte Natronlauge langsam zufügt. Bei einigem Erwärmen und Schütteln der Masse tritt jedoch wieder eine homogene Verteilung ein.

Während Gelatine zwar durch Silberoxyd, nicht aber durch Silbernitratlösung gegerbt wird, wird bekanntlich Eiweiß schon durch Silbernitratlösung völlig koaguliert. Der Koagulationsprozeß des Eiweißes durch Silbersalze spielt bei der Herstellung des photographischen Albuminpapieres eine Rolle. Von großer Bedeutung für die Verwendbarkeit des sogenannten Silberalbuminates in photographischen Schichten ist der Umstand, daß die Adsorptionsverbindung des Silberoxyds mit dem Eiweiß nicht, wie bei der Gelatine, durch Thiosulfat zerstört wird, sondern daß die Unlöslichkeit der mit Silbersalz koagulierten Eiweißschichten bestehen bleibt, wenn man den Fixierprozeß vornimmt. Zu den Versuchen hierüber wurde frisches Hühnereiweiß zunächst auf Glasplatten eingetrocknet, die Schichten alsdann einige Minuten in 10proz. Silbernitratlösung gebadet, nach dem Auswaschen 10 Minuten lang mit 10proz. Natriumthiosulfatlösung behandelt und dann zwei Stunden lang mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Schichten geben dann mit Schwefelammoniumlösung starke Braunfärbung, ein Beweis, daß das Thiosulfat das Silberoxyd aus der Eiweißkolloidverbindung nicht zu eliminieren vermag, während dies bei der Gelatine mit Leichtigkeit gelingt. Es bleibt also in jedem Albuminpapier, auch nach gründlichstem Fixieren und Waschen, ein gewisses Quantum Silberoxyd in einer immerhin relativ reaktionsfähigen Form zurück. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß das bekannte rasche Vergilben der Albuminbilder nicht allein dem im Eiweiß gebundenen Schwefel, den H. W. Vogel[1]) allein für das Vergilben verantwortlich machen wollte, zuzuschreiben ist, sondern daß auch das adsorbierte Silberoxyd hierbei eine Rolle spielen kann.[2])

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1896, S. 207.

[1]) Wie ich nachträglich fand, hat schon Haddon (nach R. Ed. Liesegang, „Photogr. Chemie", II. Aufl., Düsseldorf 1898, S. 129) festgestellt daß in den Silberalbuminatpapieren immer etwa 5 Proz. des ursprünglichen Silbergehaltes selbst nach gründlichem Fixieren und Auswaschen zurückbleiben.

Von Interesse erscheint es auch, daß mit Thiosulfat behandelte „Silberalbuminat"-Schichten durch Behandlung mit photographischen Entwicklern nicht an Festigkeit einbüßen und daß das fest adsorbiert bleibende Silberoxyd in dem Kolloidkomplex nicht reduziert wird. Badet man die noch nicht mit Thiosulfat behandelten Silberalbuminatschichten in Metol-Soda, so tritt zwar eine starke Dunkelfärbung ein, aber die Albuminschicht bleibt unlöslich, ein ähnliches Verhalten, wie es die mit Silbersuperoxyd gegerbten Gelatineschichten zeigten, d. h. nur ein bestimmter Anteil des Silberoxydes ist so fest mit dem Eiweiß verbunden, daß er seine ursprüngliche Reduktionsfähigkeit eingebüßt hat. Auch Salpetersäure vermag nicht das Silber aus den fixierten Silberalbuminatschichten zu entfernen. Durch Kupfervitriollösung wird Eiweiß bekanntlich auch koaguliert; die Verbindung ist aber nicht so beständig wie das Silberalbuminat, denn sowohl Kaliumoxalat wie auch Ammoniak heben unter Überführung des adsorbierten Kupferoxydes in lösliche Komplexe die Unlöslichkeit der Albuminschicht wieder auf.

Von ganz besonderem Interesse für die Photographie ist die Tatsache, daß auch Jodsilber und Bromsilber in kolloidem Zustande die Gelatine koagulieren. Setzt man zu 50 ccm 10proz. Gelatinelösung, die nicht über 50° sein soll, 10 ccm Silbernitratlösung (10 Proz.), dann langsam 10 ccm Jodkalium (10 Proz.), so entsteht eine völlige Koagulation der Gelatine zu einer zitternden Gallerte, die sich allerdings bei stärkerem Erhitzen wieder verflüssigt. Dieselbe Erscheinung tritt bei der Bildung von kolloidem Bromsilber in der Gelatine auf, doch ist es hierbei erforderlich, daß man mit der Temperatur nicht über 40° hinausgeht. Man sieht zunächst die Ausscheidung von Flocken und groben Koagulationen, bis zuletzt die ganze Masse erstarrt und zwar weit über dem Schmelzpunkte der Gelatine. Verwendet man unter gleichen Verhältnissen das Silbersalz in Form des bei den Emulsionsprozessen üblichen Silberoxyd-Ammoiaks, so tritt keine Koagulation der Gelatine ein, und das ohne Ammoniak nur opalisierende wirklich kolloide Halogensilber unterliegt sofort dem oben S. 60 u. f. näher beschriebenen Reifungsprozeß.

Auch die zahlreichen kolloiden Sulfide bilden mit Gelatine

Adsorptionsverbindungen, die teils Koagulation, teils auch völlige Gerbung des Leimes zur Folge haben. Versetzt man 10proz. Gelatinelösung mit etwas Schwefelammoniumlösung und fügt alsdann verdünnte Lösungen solcher Salze hinzu, deren Sulfide unlöslich sind, so entstehen die unten S. 148 besprochenen Niederschlagsmembranen in prächtigen schlauchartigen Gebilden, die die Gelatine zu Klumpen koagulieren. Ich erhielt derartige Koagulationen mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleinitrat, Kupfervitriol, Goldchlorid, Zinnchlorür, Eisenvitriol, Zinkchlorid und Cadmiumjodid. Silbersulfid und Quecksilbersulfid gerben hierbei die Gelatine besonders stark, was sich am besten zeigt, wenn man die schwefelammoniumhaltige Gelatine zuerst auf Glas in dünner Schicht erstarren läßt und dann in den Schwermetallsalzen badet. Wenn man anstatt des Silbernitrates Silberoxydammoniak verwendet, so bewirkt das entstehende Silbersulfid keine Gerbung oder Koagulation.

Die im Vorstehenden auch bei organischen Kolloiden gefundene Bestätigung des allgemeinen Gesetzes, daß Kolloide durch ihr Adsorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen zustande bringen können (van Bemmelen[1]) u. a.), zeigt sich in außerordentlich eklatanter Weise beim Eisenrhodanid. Fügt man zu einer 10proz. Gelatinelösung tropfenweise die blutrote Lösung von Eisenrhodanid (gleiche Volumina 10proz. Lösungen von Eisenalaun und Rhodanammonium gemischt), so wird an den Stellen der Berührung die Gelatine unter Bildung einer prächtig rubinroten Niederschlagsmembran koaguliert. Nach wenigen Minuten verschwindet die intensive Farbe und macht der rostbraunen des Eisenhydroxyds Platz.

Fügt man einerseits zu 100 ccm Gelatinelösung von nur 1 Proz., andererseits zu 100 ccm Wasser erst 2 ccm Eisenalaunlösung und alsdann 2 ccm Rhodanammonium (10 Proz.), so ist die rein wäßrige Lösung tief dunkelrot, die mit Gelatine nur hellrot. Auch Eiweiß und Gummi arabicum zeigen diese Reaktion, Dextrin nur

---

[1]) Landwirtschaftl. Versuchs-Stationen. Bd. XXXV, Berlin 1888, S. 136; auch referiert Kolloid-Zeitschr., Bd. I, S. 49.

in geringem Maße. Fügt man den Lösungen mit organischen Kolloiden einige Tropfen Säure zu, so tritt auch bei diesen wieder die intensiv rote Farbe ein; die Koagulation der konzentrierteren Gelatinelösung wird auch durch Zusatz von wenig Schwefelsäure verhindert. Nach den Angaben von Claus[1]) wird beim Vermischen der konzentrierten Lösung von Eisenrhodanid mit viel Wasser ebenfalls eine Zersetzung eingeleitet, indem sich das Eisensalz in Eisenoxyd und verschiedene Zersetzungsprodukte des Rhodans spaltet.

Die Dissoziation der Salze des Eisenoxyds mit starken Säuren durch die Kolloide zeigt sich also bei dem so viel unbeständigeren Rhodanid in noch viel ausgeprägterer Weise, indem die Abspaltung von Eisenoxydhydrosol aus dem Eisenrhodanid durch die Gelatine offenbar viel leichter von statten geht als bei Eisenchlorid und Eisenalaun.

In gleicher Weise sind vielleicht einige Gelatinekoagulationserscheinungen zu verstehen, die in den photographischen Prozessen, in denen sie eine Rolle spielen, früher nicht richtig gedeutet sind. Wie bereits oben erwähnt, besitzt Ferricyankalium nicht das geringste Gerbungsvermögen, ja es ist wohl auch vermöge der Festigkeit des Ferricyankomplexes dasjenige Eisensalz, welches am allerwenigsten von den organischen Kolloiden adsorbiert wird. Da man aber bei den verschiedenen Tonungsverfahren und bei der Uranverstärkung ganz richtig beobachtete, daß die Gerbung z. B. durch Urannitrat bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferricyankalium viel energischer ist, schrieb man meistens auch dem Ferricyansalz als solchem ein Gerbungsvermögen zu. Erst Sedlaczek hat in seiner oben zitierten Studie (S. 22 u. a.) darauf aufmerksam gemacht, daß Ferricyankalium an sich nicht koagulierend wirkt, daß dieses Salz aber die Fällung von Gelatine z. B. durch Urannitrat wie auch durch Aluminium- und Eisensalze unterstützt. Daß auch eine Zersetzung dieser Schwermetallferricyanide durch die organischen Kolloide erfolgt, kann man deutlich beim Gummiarabicum beobachten, das bei diesem Vorgange nicht koaguliert.

---

[1]) Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chemie 1886, 4. Abt., S. 634.

Die entsprechend verdünnte hellbraune Lösung von Ferricyaneisenoxyd (d. h. gleiche Volumina von Eisenalaun und Ferricyankalium) wird nämlich bei Zusatz von 10proz. Gummilösung rein grün. Bei Gelatine erfolgt die Koagulation selbst von 1 proz. Lösungen durch Ferricyankalium + Eisensalz in solch klumpigen Massen, daß eine Auswaschung des Niederschlages untunlich ist. Die Versuche wurden deshalb mit gegossenen Gelatineschichten weiter fortgeführt. Badet man Gelatineschichten in Lösungen von je 1 Proz. Ferricyankalium und Eisenalaun, so geht die grüne Farbe des Ferricyankaliums nach einer Stunde langem Waschen völlig verloren und macht einer schwachgelben Färbung Platz, die aber geringer ist als nach gleicher Behandlung mit nur Eisenalaun. Auch die Schwefelammonium-Reaktion zeigt, daß trotz der viel stärkeren ursprünglichen Gerbung durch das Ferricyaneisenoxyd die Schicht nach dem Auswaschen unter gleichen Bedingungen doch weniger Eisen zurückhält als die durch Eisenalaun allein gegerbte Schicht. Gleiche Verhältnisse wurden beim Behandeln mit Urannitrat und Ferricyankalium beobachtet. Der Vorgang ist bei der Spaltung dieser Ferricyanidverbindungen durch die Gelatine nicht ganz so klar wie bei der Wirkung der Kolloide auf das Eisenrhodanid. Gelatineschichten, die in Eisenrhodanid (je 1 Proz. Eisenalaun und Rhodanammonium) gebadet wurden, behalten beim Waschen nur einen Moment die blutrote Farbe des Eisenrhodanids und zeigen schon nach kurzem Waschen dieselbe schwachgelbe Farbe wie nach der Behandlung mit Eisenalaun, auch die Schwefelammoniumprobe weist auf ungefähr gleichen Gehalt an gebundenem Eisen.

Das Verhalten der Ferricyanide des Eisens und des Urans bei der koagulierenden Wirkung auf die Gelatine scheint darauf hinzudeuten, daß das eigentlich gerbende Agens hier wieder nur die kolloiden Oxyde der Metalle sind und daß die Überführung in die Ferricyanide (wie bei dem Eisenrhodanid) nur vorübergehend und indirekt die Bildung des kolloiden Metalloxyds unterstützt. So wird wie bei der Wirkung der einfacheren Eisensalze, der Alaune usw. die Gerbung der Gelatine durch die Ferricyanide des Eisens und des Urans usw. durch Säuren wie auch durch Oxalate, Zitrate usw. verhindert. Andererseits bewirkt die Gegenwart von Ferricyankalium auch dann die Koagulierung der Gelatine durch Eisen- und Uran-

salz, wenn diese Salze in so hoher Konzentration und in so großem Überschusse im Verhältnis zur Gelatine vorhanden sind, daß dieselben, wie wir oben sahen, für sich allein keine koagulierende Wirkung mehr ausüben.

Die Wirkung der Säuren, speziell der Essigsäure, bei der Uranverstärkung ist lange bekannt. Der Zusatz von Essigsäure wurde wohl zuerst von E. Vogel[1]) empfohlen. Die Zusätze von organischen Salzen sind ebenfalls in praktischen Vorschriften vielfach empfohlen worden. So verwendet Srna[2]) bei der Eisenblautonung oxalsaures Ammon, Namias[3]) ebenfalls Ferridoxalat. Für die Tonung mit Ferricyankupfer, welches unlöslich ist, verwendet Namias[4]) ebenfalls die lösliche Komplexverbindung mit Oxalaten oder Tartraten, Ferguson, Eder[5]) und Clerc[6]) zu gleichem Zwecke Kaliumzitrat.

Systematisch untersucht hat die Wirkung der Komplexverbindungen in den Tonungsverfahren mit Ferricyaniden zuerst Sedlaczek in seinem mehrfach erwähnten Buche. Abgesehen von dem großen Einfluß auf die Gerbung der Gelatine üben die Oxalate, Zitrate usw. einen großen Einfluß auf den Verlauf der Tonung, doch fügen sich diese Dinge nicht in den Rahmen der vorliegenden Untersuchung.[7])

Die koagulierende bezw. gerbende Wirkung der Metalloxyde im Hydrosolzustande ist, wie schon oben berührt wurde, nicht allein bei der Gelatine zu konstatieren, sondern andere organische Kolloide verhalten sich ähnlich. Bezüglich der auffallenden Hydrolyse, z. B. der Eisensalze beim bloßen Mischen mit dem Kolloid, verhalten sich Gummi arabicum und Eiweiß ganz ähnlich. Eine Gerbung durch Alaune bis zur Unlöslichkeit in siedendem Wasser tritt bei Gummi erst beim Eintrocknen ein. Auch das Unlöslichwerden der mit Bichromat imprägnierten Kolloide, sei es durch Licht, oder

---

[1]) Eders Jahrb. f. 1889, S. 397; auch Photogr. Mitt., 35. Jahrg. 1898, S. 1.

[2]) Eders Jahrb. f. 1894, S. 415.

[3]) Photogr. Korresp. 1894, S. 323.

[4]) Photogr. Korresp. 1901, S. 216.

[5]) Photogr. Korresp. 1900, S. 171.

[6]) Archiv f. wiss. Photogr. Bd. II, S. 37.

[7]) Hierüber habe ich eine Untersuchung publiziert im „Atelier d. Photogr.“ 1907, Heft 5.

freiwillig im Dunkeln, ist eine auch dem Gummi und dem Eiweiß[1]) zukommende Eigenschaft und auch bei diesen Gerbungserscheinungen wirken die Oxalate usw. ganz wie bei Gelatine.

Es wurde schon oben erwähnt, daß das bei der Kupfertonung photographischer Bilder verwendete Ferricyankupfer ein unlöslicher Körper ist. Aus der Angabe von Sedlaczek,[2]) daß das Ferricyankupfer unter gewissen Bedingungen eine Lösung ergab, „die sich nicht filtrieren ließ", ließ sich die Vermutung schöpfen, daß Ferricyankupfer als Kolloid darstellbar ist. In der Tat erhielt ich ein unverkennbares Hydrosol des Ferricyankupfers, wenn ich zu 15 ccm 10proz. Kupfervitriollösung, verdünnt mit 100 (oder auch nur 20) ccm Wasser 20 ccm 10proz. Ferricyankalium, verdünnt mit den gleichen Wassermengen, zugab. Dieses Hydrosol ist einige Tage lang beständig, flockt durch Elektrolyte aus und ist in Kaliumoxalat zu einer grünen Flüssigkeit löslich. Gelatine wird durch das kolloide Ferricyankupfer zwar nicht eigentlich koaguliert, gießt man aber die mit dem Ferricyankupferhydrosol vermischte Gelatine auf Glasplatten aus, so beobachtet man bald eine Ausscheidung des braunen Cupriferricyanides in Flocken. Die vielfachen Analogien zwischen den Ferricyaniden des Kupfers, des Eisens und des Urans ließen es als möglich erscheinen, daß die letztgenannten beiden Ferricyanide auch als Hydrosol existenzfähig sein könnten. Allerdings bildet sich ein kolloides Uranferricyanid, wenn man in relativ konzentrierter Lösung arbeitet, z. B. zu 5 cm 10proz. Urannitratlösung 2 ccm 10proz. Ferricyankaliumlösung zufügt. In den ersten zwei Minuten erscheint diese braunrote Lösung völlig klar, sie wird dann opalisierend und zusehends dichter bis zur völligen Undurchsichtigkeit in einer Schicht von etwa 1 cm Dicke. Merkwürdig verhält sich dieses Hydrosol des Uranferricyanides beim Verdünnen mit Wasser. Fügt man zu der oben angegebenen Menge der kolloiden Lösung 100 ccm Wasser, so bleibt die Flüssigkeit nur wenige Minuten hellbraun opalisierend, dann klärt sie sich völlig und nimmt dieselbe gelbe Farbe an,[3]) als wenn man

---

[1]) Vergl. Namias, Eders Jahrb. f. 1906, S. 25.

[2]) aaO., S. 62.

[3]) Es erscheint dies ähnlich dem Verhalten der von Buchner (Kolloid-Zeitschr., Bd. I, S. 143) dargestellten kolloiden Modifikation des Baryumsulfates.

die Lösung von vornherein in dieser Verdünnung herstellt, wobei der Hydrosolzustand nicht eintritt. Die konzentrierte Lösung des Uranferricyanides koaguliert beim Eingießen in 10proz. Gelatinelösung diese in prächtigen schlauchartigen Gebilden.

Wenn also auch ein Hydrosol des Ferricyanurans existenzfähig ist, so scheint doch die koagulierende Wirkung des Gemisches seiner Komponenten in der größeren Verdünnung ebenso wie beim Eisenferricyanid eher in der oben im Anschlusse an das Verhalten des Rhodanides angedeuteten Weise erklärt werden zu müssen. Weitere kolloide Ferro- und Ferricyanide von größerer Beständigkeit als die eben erwähnten zeigen durchgehends eine außerordentlich stark koagulierende Wirkung auf die Gelatine. Alle diese Körper, unter denen das Ferrocyankupfer wegen seiner Fähigkeit zur Bildung von Niederschlagsmembranen in rein wäßriger Lösung durch Traube[1]) zuerst bekannt geworden ist, bilden bei ihrer Entstehung innerhalb 10proz. Gelatinelösung prächtige Körper in den bekannten „Myelinformen", am schönsten, wenn man sowohl die Lösung des Ferro- bezw. des Ferricyanides als auch die des Metallsalzes mit Gelatine versetzt. Genauer studiert hat die Vorgänge und die Formen dieser Niederschlagsmembranen Quincke[2]) in seinen wertvollen Arbeiten „Über unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagsmembranen und Zellen, Kolloiden und Gallerten", ferner „Niederschlagsmembranen[3]) und Zellen in Gallerten oder Lösungen von Leim, Eiweiß und Stärke."

Bei der Bildung der Niederschlagsmembranen zeigt sich wegen der Kompliziertheit dieser Gebilde der Einfluß auf die Gelatine nicht in so deutlicher Weise, wie wenn man die Bildung dieser Körper in einer erstarrten Gallerte vornimmt. Man badet entweder bereits gegossene Gelatineschichten der Reihe nach in den beiden Bädern oder gießt eine mit dem einen Salze versetzte Gelatinelösung auf Glas und badet in der zweiten Lösung.

---

[1]) Artur Müller, „Die Theorie der Kolloide", Leipzig und Wien 1903, S. 38.

[2]) Annalen d. Physik, 4. Folge, Bd. 7, 1902, S. 647 u. f.

[3]) Annalen d. Physik, 4. Folge, Bd. 11, 1903, S. 459 u. f.; auch Bechhold und Ziegler, Kolloid-Zeitschr., Bd. I, S. 157.

Die Bildung der Ferrocyanide des Eisenoxyds, des Urans, des Kupferoxyds, des Silbers und des Quecksilbers wie auch der Ferricyanide (soweit dieselben existieren) innerhalb der Gallerte hat eine starke Gerbung der Gelatine, meist bis zur momentanen völligen Unlöslichkeit derselben in kochendem Wasser zur Folge. Ferro- und Ferricyanblei bewirken keine Gerbung. Schon die wie bei der Reifung einer Silberhaloidgelatine eintretende Bildung eines undurchsichtigen Niederschlages von Ferrocyanblei in der Gallerte unterscheidet diesen Körper augenfällig von den durchsichtigen Schichten der offenbar kolloiden, ebenfalls ungefärbten Ferrocyanide des Silbers und des Quecksilbers. In der Tat bilden auch, wie schon Lottermoser[1]) gezeigt hat, sowohl das Ferrocyanid, wie das Ferricyanid des Silbers ziemlich beständige Hydrosole, während die analogen Bleisalze hierzu nicht befähigt sind. Auch Quecksilberferrocyanid erhielt ich als gelblich weißes Hydrosol, welches allerdings, wahrscheinlich wegen seiner rein chemischen Zersetzlichkeit, nur kurze Zeit beständig ist. Die gerbende Wirkung der Ferro- und Ferricyanide der Schwermetalle auf die Gelatine beruht also auf demselben Prinzip, wie die der hydrolytisch spaltbaren Salze, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildeten. In allen Fällen ist ein kolloider Körper erforderlich, um die Gerbung der Gelatine zu bewerkstelligen.

Auch in einer andern Reihe von Gerbungsvorgängen, die in der photographischen Technik eine Rolle spielen, wird es sich um die Bildung kolloider Körper handeln, die mit der Gelatine unlösliche Verbindungen bilden. Beim Entwickeln der Bromsilbergelatine entsteht in vielen Fällen eine Reliefbildung, die unter Umständen das Bild sehr scharf modelliert wiedergibt, so daß man es z. B. mit Gips abgießen kann.[2]) Diese Gerbung kommt durch die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen zustande und sie wird durch den üblichen Sulfitzusatz zum Entwickler ganz oder teilweise verhindert. Neuerdings haben über diese Gerbungs-

[1]) Lottermoser, Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge, Bd. 72, 1905, S. 50.

[2]) Eder, Haddon und Grundy, R. Ed. Liesegang, siehe Eders Handb. d. Photogr., III. Bd., 5. Aufl., 1903, S. 109; siehe auch Lüppo-Cramer, „Wiss. Arb. a. d. Gebiete d. Photogr.“, Halle 1902, S. 94.

vorgänge Lumière und Seyewetz[1]) weitere Untersuchungen angestellt, nach denen die meisten Phenole durch Oxydation Produkte liefern, die die Gelatine gerben. Die Genannten stellten auch fest, daß selbst das Tannin seine gerbende Wirkung nur an der Luft und am besten in alkalischer Lösung ausübt. Sie nehmen an, daß auch bei der Gerbung der Häute der Sauerstoff der Luft eine wichtige Rolle spielt, die den Mechanismus verschiedener Behandlungen erklären kann, denen man die Häute unterwerfen muß, um eine gute Gerbung zu erhalten.

Von allen diesen Arten der Gerbung unterscheidet sich eine Reihe von äußerlich ähnlichen Koagulationserscheinungen bei der Gelatine dadurch, daß dieselbe nur vorübergehend („reversibel") ist. Auch für diese Erscheinung finden wir ein Beispiel in der Photographie, nämlich in der „Gerbung" der Gelatine durch das „saure Fixierbad". Sie wurde schon 1890 von Lainer[2]) beobachtet, der zuerst die Ansäuerung des zum Fixieren photographischer Platten verwendeten Thiosulfates empfahl. Lainer verwendet hier als Zusatz zum Fixiernatron eine Lösung von Natriumsulfit, die er mit Salzsäure ansäuert und gibt an, daß dieses Bad „zusammenziehend auf die Gelatineschicht wirke und die Alaunbäder überflüssig mache".

Badet man Gelatineschichten a) in einer Lösung von 100 ccm 25proz. Natriumthiosulfat, b) in a) + 20 ccm 20proz. Kaliummetabisulfit, c) in der Lösung wie b), die aber mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert wurde, so zeigt sich die Gelatine in c) stark gegerbt, nicht aber in a) und b). Erwärmt man die Gelatine mit den Lösungen, so tritt bei a) und b) glatte Auflösung ein, während c) unlöslich bleibt. Sowie man aber die mit Lösung (c behandelten Schichten auch nur oberflächlich abwäscht, so hört die Gerbung auf. Auch bei stärkerer Verdünnung mit Wasser wirkt c) nicht gerbend mehr. Diese Art Gerbung durch das saure Fixierbad ist also nur eine vorübergehende, die nur in Gegenwart der ziemlich konzentrierten Salzlösung bestehen bleibt und die deshalb auch in keiner Weise die Alaungerbung in der Praxis er-

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot., IV. Bd., S. 251.

[2]) Eders Jahrb. f. 1890, S. 245.

setzen kann, wie Lainer und andere nach ihm anzunehmen scheinen.

Die Wirkung des angesäuerten Thiosulfates auf die Gelatine ist nur ein Spezialfall der bekannten „entmischenden“ Wirkung von konzentrierten Salzlösungen auf Gelatine und andere organische Kolloide, wie sie u. a. Wolfgang Pauli[1]) in seinem Vortrage auf der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte „Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie“, ferner Zacharias[2]) und Sadikoff[3]) beschrieben haben. Die große Wirkung des Ansäuerns des photographischen Fixierbades im besonderen stellt eine Analogie zu der von Sadikoff gefundenen Ausfällung der Lösungen von Gelatine in konzentrierten Salzlösungen durch Säuren dar. Es seien hier in Kürze auch meine eigenen Versuche hierüber registriert.

In 100 ccm 50proz. Bromkaliumlösung löst sich in der Kälte 20 g trockne Gelatine in kurzer Zeit auf. Diese Lösung wird durch einige Tropfen Säure (HCl, HNO_3, H_2SO_4, wie auch Essigsäure) in weißen Flocken völlig gefällt. Rhodanammonium löst Gelatine noch rascher, durch Säuren tritt aber keine Fällung ein. Auch Chlorammonium löst Gelatine in großer Menge. Die Lösung wird von Mineralsäuren, nicht aber von Essigsäure, gefällt. Ebenso verhält sich Kochsalzlösung, ähnlich auch Salpeterlösung. Thiosulfat hat auch in neutraler Lösung kein Lösungsvermögen für Gelatine. Beim Erwärmen mit einer 50proz. Natriumthiosulfatlösung bildet Gelatine eine schmierige, klumpige Masse, die sich nicht mit der Salzlösung mischt. Gelatinelösung (10 Proz.) wird aber von neutralem Thiosulfat nicht gefällt, wohl aber, wenn man schwach ansäuert; es zeigt sich also auch in dieser Weise der Effekt des „sauren Fixierbades“.

Direkt ausgefällt wird Gelatinelösung von Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, ebenso von stärkeren Lösungen von Sulfit, Pottasche und Natronlauge. Auch auf trockene oder gequollene Gelatineschichten üben

---

[1]) Pauli, „Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie“, Leipzig, bei Joh. Ambros. Barth, 1906, S. 15; u. a. auch ref. in der Kolloid-Zeitschr. Bd. I, S. 103.

[2]) Kolloid-Zeitschr., Bd. I, S. 138.

[3]) Kolloid-Zeitschr., Bd. I, S. 182.

diese Lösungen eine stark gerbende Wirkung aus; das Sulfat besonders bei Zusatz einer geringen Säuremenge. Alle diese Agentien üben ihre gerbende Wirkung aber nur in konzentrierten Lösungen aus; sowie man die Wassermenge beträchtlich erhöht, oder die großen Salzmengen durch Waschen aus der Gelatineschicht entfernt, tritt wieder die normale leichte Löslichkeit der Gelatine ein. Diese Art Koagulation oder Gerbung hat also offenbar mit der durch Vereinigung mit Hydrosolen nichts zu tun.

Mit der Gerbung der Gelatine erfolgt auch eine häufig, d. h. unter geeigneten Bedingungen, direkt sichtbare Kontraktion des Gelgefüges, die ebenso wie die oben S. 29 u. f. beschriebene rasche Entwässerung eines photographischen Negativs durch Alkohol, nur durch die von Bütschli erwiesene Mikrostruktur der Gelatine erklärt werden kann. Es ist die den Photographen bekannte Erscheinung des „Schwitzens“ der Negative, wenn man dieselben, ohne das Fixiersalz erst auszuwaschen, trocknen läßt. Noch deutlicher und ganz besonders instruktiv ist die zusammenziehende Wirkung von Alaunbädern auf die Negativschichten. Hierüber hat wohl zuerst Gaedicke[1]) Untersuchungen angestellt. Gaedicke geht von der in der Weißgerberei verwendeten Methode der Gerbung aus, bei der ein Gemisch von Alaun und Kochsalz benutzt wird. Gaedicke findet, daß auch zur Gerbung von photographischen Gelatineschichten die Anwendung von Kochsalz im Alaunbade unbestreitbare Vorteile hat. Bei diesen seinen höchst interessanten Studien machte Gaedicke die Beobachtung, daß die Gerbebäder eine so starke Zusammenziehung der Gelatine bewirken, daß diese beschlägt, indem die Flüssigkeit in äußerst feinen Tröpfchen, die sich teilweise zu größeren Tropfen vereinigen, herausgepreßt wird. Der Forscher bemerkt hierzu: „Das Austreten von Flüssigkeitstropfen aus der Gelatine ist eine merkwürdige Erscheinung, die an eine Funktion lebender Wesen erinnert, wie auch die plötzliche Kontraktion und Wiederausdehnung in der Alaunlösung. Es macht hiernach den Eindruck, als bilde die Gelatine mit Wasser keine eigentliche Lösung, sondern nur eine sehr stark aufgequollene, schwammige Masse.“

---

[1]) Eders Jahrb. f. 1896, S. 281.

Namenverzeichnis.







